Über Chelatbildung am monomeren und polymeren System des Vinylpyrazolonaphthazarins

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Eckhard Graudenz
aus Brandenburg

1971

Über Chelatbildung am monomeren und polymeren System des Vinylpyrazolonaphthazarins

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von
Eckhard Graudenz
aus Brandenburg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Gutachter: Professor Dr. Georg Manecke
2. Gutachter: Professor Dr. Waldemar Broser

Tag der mündlichen Prüfung: [illegible]
Tag der Promotion:

Diese Arbeit wurde am organisch-chemischen Institut der Freien Universität unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Manecke angefertigt.

Mein besonderer Dank gilt meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. Manecke, der diese Arbeit anregte, mir ihre Durchführung ermöglichte und sie stets förderte.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547205_0017

Inhaltsverzeichnis.

		Seite
A.	Einleitung und Aufgabenstellung	1
B.	Allgemeiner Teil	5
1.	Darstellung der Ausgangsverbindungen	5
1.1.	Vinyldiazomethan	5
1.2.	Naphthazarin	6
1.3.	Juglon	8
2.	Die Monomeren und comonomeren Vernetzer	8
2.1.	Die 1.3-Cycloaddition von Diazoalkanen an Chinone	8
2.2.	Die Darstellung der Monomeren	1o
2.2.1.	Vinylpyrazolonaphthazarin	1o
2.2.2.	Vinylpyrazolojuglon	11
2.2.3.	Vinylpyrazolonaphthochinon und Bis-vinylpyrazolobenzochinon	11
2.2.4.	Acetylierung und Methylierung am Vinylpyrazolonaphthazarin	13
2.2.5.	N-Vinylierung des 3-Carboxyäthyl-5.8-diacetoxy-4.9-dihydro-1H-benz[f]indazolchinon (4.9)	17
3.	Die Reaktionen der Monomeren mit Metallkationen	18
3.1.	Allgemeines zur Arbeitsmethode	18
3.2.	Die Reaktionen des 3-Vinylpyrazolonaphthochinons mit Metallkationen	2o
3.3.	Die Chelatbildung von Metallkationen mit dem 3-Vinylpyrazolojuglon (X).	23
3.4.	Die Chelatbildung am 3-Vinylpyrazolonaphthazarin (IX).	28
3.5.	Die Chelatbildung am 1-Methyl-3-vinylpyrazolonaphthazarin und am N_2-Methyl-isomeren (XVIII)	31

Seite

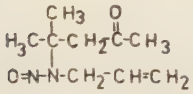
3.6. Einige allgemeine Anmerkungen zu den Chelaten von IX, X, XVIII und XIX. 35
4. Die Polymeren 36
4.1. Polymerisation und Copolymerisation der Monomeren 36
4.2. Aufarbeitung, Sulfalkylierung und Methylierung der Harze 37
4.3. Quellung und Wassergehalt der Harze 39
4.4. Die Kapazität der Harze gegenüber zweiwertigen Metallkationen 41
4.4.1. Das Basenbindungsvermögen 41
4.4.2. Die Messung der Kationenkapazität 43
4.4.3. Die Metallkationenaufnahme am HARZ 2. 46
4.4.4. Der Austausch zweiwertiger Kationen an HARZ 3 und 4 48
4.4.5. Die Zeitabhängigkeit der Me^{2+}-Ionenaufnahme der untersuchten Harze 53
4.5. Verwendung der Harze zur Säulenchromatographie 53
5. Polymerisation auf Kieselgel 56

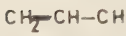
Experimenteller Teil 59
1.1. Naphthazarin und Naphthazarindiacetat 59
1.2. Juglon 6o
1.3. Vinyldiazomethan (VDM) 6o
2. Umsetzungen von VDM mit Chinonen 63
2.1. Allgemeine Verfahrensvorschrift 63
2.2. 3-Vinyl-5.8-diacetoxy-4.9-dihydro-1H-benz[f]indazolchinon (4.9) (VIII) 64
2.2.1. Verseifen von VIII zum 3-Vinyl-5.8-dihydoxy-4.9-dihydro-1H-benz[f]indazolchinon (4.9) (IX) 64
2.3. 3-Vinyl-5(8)-hydroxy-4.9-dihydro-1H-benz[f]indazolchinon (4.9) (X) 64

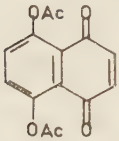
		Seite
2.4.	Bis-vinylpyrazolobenzochinon (XIII), 1.5-Dimethyl-bis-pyrazolobenzochinon (XIII), 1.3.5.7-Tetravinyl-bis-pyrazolobenzochinon (XIV) und 3-Vinyl-4.9-dihydro-1H-benz[f] indazolchinon (4.9) (XI)	64
3.1.	3-Vinyl-1.5.8-Triacetyl-4.9-dihydro-benz[f] indazolchinon (4.9) (XV)	65
3.2	Methylierung von VIII zum 1-und 2-Methyl-3-vinyl-5.8-diacetoxy-4.9-dihydro-benz[f]indazolchinon (4.9) (XVI und XVII)	65
3.3.	Methylierung von IX zum 1-und 2-Methyl-3-vinyl-5.8-dihydroxy-4.9-dihydro-benz[f]indazolchinon (4.9) (XVIII und XIX)	66
4.1.	3-Caräthoxy-5.8-diacetoxy-4.9-dihydro-1H-benz[f]indazolchinon (4.9) (VII)	67
4.2.	1-und 2-Vinyl-3-caräthoxy-5.8-diacetoxy-4.9-dihydro-benz[f]indazolchinon (4.9)	68
5.	Das Aufnehmen der Titrationskurven der Metallverbindungen von IX, X, XI, XVIII und XIX	69
5.1.	Allgemeines zur Arbeitsmethode	69
5.2.	Metallverbindungen von XI	7o
5.3.	Metallchelate von X	71
5.4.	Metallchelate von IX	71
5.5.	Metallchelate von XVIII	72
5.6.	Metallchelate von XIX	73
6.	Die Polymeren	74
6.1.	Orientierende Polymerisationsversuche	74
6.2.	Vernetzende Copolymerisation	75
6.2.1.	Allgemeines Verfahren	75
6.2.2.	HARZ 1	76
6.2.3.	HARZ 2	76
6.2.4.	HARZ 3	77
6.2.5.	HARZ 4	78

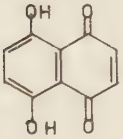
		Seite
6.2.6.	HARZ 5	79
6.2.7.	Polymerisation auf Kieselgel	79
6.3.	Wassergehaltsbestimmung	8o
6.4.	Quellungsmessung	8o
6.5.	Basenbindungsvermögen	81
6.6.	Kapazitätsbestimmung der Harze für Me^{2+}-Ionen	81
6.8.	Säulenchromatographie an den HARZEN 2, 3, 4	83
Zusammenfassung		84
Literatur		91

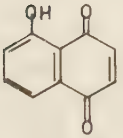
Verzeichnis der mit Ziffern versehenen Substanzen.

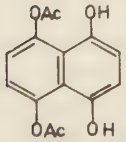

I.

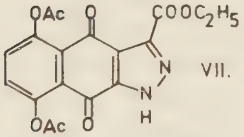

II.

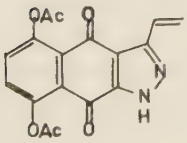

III.

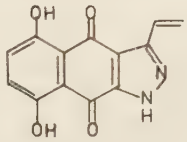

IV.

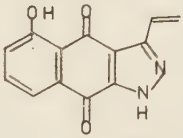

V.

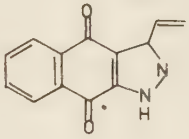

VI.

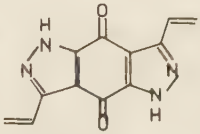

VII.

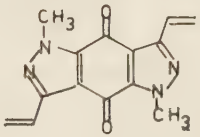

VIII.

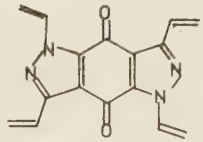

IX.

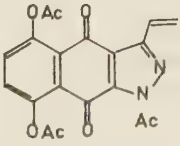

X.

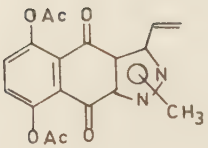

XI.


XII.


XIII.

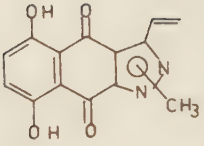

XIV.


XV.



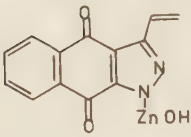
N_1 : XVI.

N_2 : XVII.

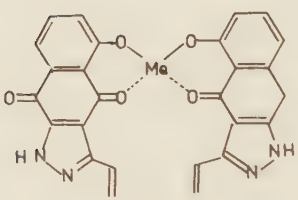


N_1 : XVIII.

N_2 : XIX.

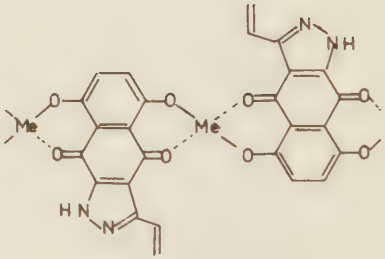


XX.



Me = Cu : XXI.
Zn : XXII.
Ni : XXIII.
Cd : XXIV

$Zn_3(X)_2(OH)_2$: XXV.



Me = Mg : XXVI.
Cd : XXVII.
Zn : XXVIII.
Ni : XXIX.
Cu : XXX.

$[Me(XVIII)]_n$

Me = Cu : XXXI.
Zn : XXXII.
Ni : XXXIII.
Cd : XXXIV.

$[Me(XIX)]_n$

Me = Cu : XXXVI.
Zn : XXXV.

A. Einleitung und Aufgabenstellung.

Ziel dieser Arbeit ist die Synthese eines Kationen - austauscherharzes mit chelatbildenden Eigenschaften, sowie die Untersuchung der Chelatbildung der zugrunde liegenden Monomeren.

Zahlreiche Kationenaustauscher sind synthetisiert worden, sie können in prinzipiell drei Gruppen unterteilt werden (1):

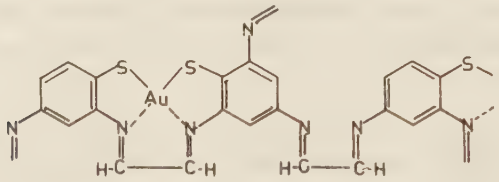
1. Die normalen Kationenaustauscherharze, die Sulfonsäure- oder Carboxylgruppen tragen und keine Komplexe bilden.
2. Chelatharze, die zur Chelatbildung befähigte Gruppen tragen; die flüssige Phase enthält keine zur Chelatbildung befähigte Substanzen gelöst.
3. Chelatharze, wie unter 2., die flüssige Phase enthält gelöste Chelatbildner.

Harze der beiden letztgenannten Gruppen erlauben es, einige schwierige analytische Probleme zu lösen, wie die Isolierung bestimmter Ionen oder deren Anreicherung,besser als mit bis dahin bekannten Methoden.

Die Selektivität dieser Harze beruht auf ihrer Fähigkeit mit bestimmten Metallkationen Chelate zu bilden, wie auch auf der unterschiedlichen Stabilität der Metallkomplexe bei bestimmten pH.

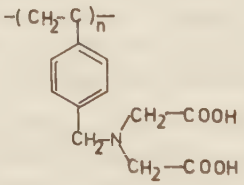
So gelang G. MANECKE und J. DANHÄUSER (2) UO_2^{2+} - Ionen aus einer stark verdünnten Lösung, die noch größere Mengen NaCl und $MgSO_4$ enthielt, mit Hilfe eines oxymierten Polyacenaphtylen-Harzes, anzureichern. E. BAYER (3) hat makromolekulare Komplexbildner hoher Selektivität für Ionen seltener Metalle synthetisiert. Eines dieser Komplex-

harze mit der komplexbildenden Gruppierung des Glyoxal-bis- merkaptanils eignet sich zur selektiven Anreicherung von Au^{3+} aus dem Meerwasser.



Die Selektivität ist hier durch den Ionenradius des Au^{3+} , der eine günstige Überlappung der Elektronenorbitale des Metalls und des Schwefels zu kovalenten Bindungen ermöglicht, daneben sind noch Metall- Stickstoff- Bindungen anzunehmen.

Ein Beispiel für die Selektivität bei bestimmten pH sind die von R. HERING (4) entwickelten IDE- Harze. Diese Harze stellen Poly- (4- vinyl- benzyl- N- polyessigsäure) Harze dar:



Vollständige Trennungen von Gemischen ähnlicher Ione in der Säule lassen sich mit diesem Harz nur unter Zuhilfenahme von gelösten Chelatbildnern durchführen. Auch in unserem Arbeitskreis ist eine Reihe chelatbildender Austauscherharze synthetisiert und auf ihre Eigenschaften untersucht worden (2, 47, 62-64).
BLASIUS und BURGHARDT (57) synthetisierten u.a. ein Harz auf der Basis von o-(2-Hydroxyphenylazo)-benzoesäure, das Erdalkaliionen (Ca^{2+}/Sr^{2+}) allein durch Variation des pH vollständig auftrennt.

Neben den genannten sind eine Vielzahl anderer organischer Gruppierungen bekannt, die zur Chelatbildung befähigt sind; im Rahmen dieser Arbeit beanspruchen die Chelatharze, bei denen Sauerstoff alleiniger Elektronendonator ist, größeres Interesse. Diese Harze lassen sich in folgende Gruppen einteilen: Polyhydroxyverbindungen (5,6), 1,3- Diketone (7), Flavone (8), Fluorone (9) und Polycarboxylharze (1o).

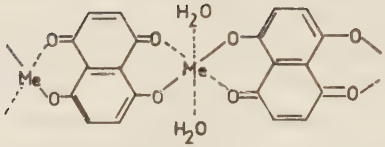
Zwei Wege führen zur Synthese solcher Harze, wie sie an folgenden Beispielen aufgeführt werden:

1. Polykondensation von Phenol und Formaldehyd mit Pyrogallol (5) oder Salicylsäure (6). BLASIUS und KYNAST (10) stellten so ein Harz her, daß die Brenzcatechin o,o´- diessigsäure enthielt und spezifisch für Zr(IV) ist.

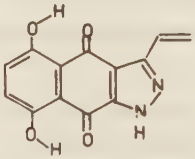
2. Polymerisationsharze, die 1,3-Diketone enthalten sind durch Polymerisation von 5-Methyl-5-hexen-2,4-dion von P. TESSIE (7) dargestellt worden; dies Harz zeigt allerdings keine besondere Spezifität für bestimmte Metallionen.

In die gleiche Gruppe von Harzen gehört auch ein Kondensationsharz aus Naphthazarin und Formaldehyd, daß SOLOWAY und SCHWARZ (11) synthetisierten. Sie stellten nur qualitativ die chelatbildenden Eigenschaften dieses Harzes fest ohne weitere Untersuchungen vorzunehmen.

Nun ist das monomere Naphthazarin seit langem (12,13) als hervorragender, aber unspezifischer Ligand für Chelatkomplexe einer Vielzahl von Kationen bekannt (14-17), die mit ihm unlösliche, polymere Komplexe bilden; im Falle der zweiwertigen Kationen 1:1 Komplexe, die verbleibenden Koordinationsstellen sind unter Normalbedingungen mit Wasser abgesättigt.



In der Diplomarbeit des Verfassers (3o) ist das Naphthazarin mit Vinyldiazomethan zu dem 3-Vinyl-5.8-dihydroxy-4.9-dihydro-1H-benz [f] indazolchinon(4.9) umgesetzt und qualitativ die chelatbildenden Eigenschaften des Monomeren, sowie des durch Copolymerisation mit Divinylbenzol entstandenen Polymeren nachgewiesen worden.



Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der quantitativen Bestimmung der Chelatbildung dieses Monomeren, sowie der entsprechenden Monohydroxyverbindung, dem Vinylpyrazolojuglon.

Zur Untersuchung des Einflusses des Pyrazolringes in Nachbarstellung zum Chinonsystem auf die Chelatbildung werden das von G. RAMLOW (18) dargestellte, nicht mit Hydroxygruppen substituierte 3-Vinyl-4.9-dihydro-1H-benz [f] indazolchinon(4.9), sowie die N-Methylderivate des o. a. Vinylpyrazolonaphthazarins, herangezogen.

Die aus den Monomeren gewonnenen vernetzten Harze werden charakterisiert und auf ihre Metallionenkapazität und Trenneigenschaften einer Reihe zweiwertiger Kationen untersucht, dabei soll das für die praktische Verwendbarkeit optimale Harz gefunden werden.

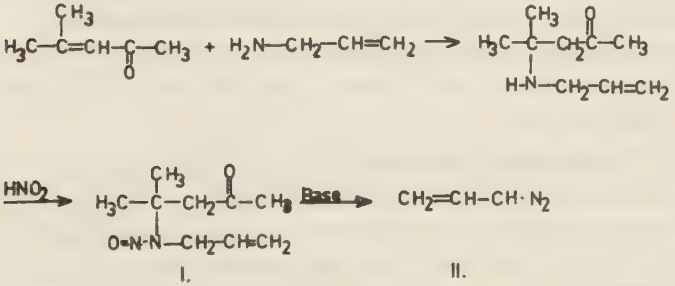
B. Allgemeiner Teil.

1. Darstellung der Ausgangsverbindungen.

1.1. Vinyldiazomethan.

Die von MARX und MARX- MOLL (18) durchgeführte alkalische Zersetzung des N-Nitroso-N-allylharnstoffes, die zum Vinyldiazomethan führt, wurde nicht mehr durchgeführt, da die Ausbeute nicht über 18% der eingesetzten Nitrosoverbindung zu steigern war. Die geringe Haltbarkeit der Nitrosoverbindung, die im Kühlschrank bei -15°C schon nach wenigen Tagen teilweise zersetzt war, und die Möglichkeit, höchstens 4og der Nitrosoverbindung auf einmal zu zersetzen, da die Dimensionen der verwandten Gefäße sonst zu groß wurden, waren Nachteile, die es erforderlich machten, neue Wege zu beschreiten.

Eine von ADAMSON und KENNER (2o) angegebene Methode wurde, leicht abgewandelt (21) mit gutem Erfolg angewandt; zwar blieb die Ausbeute bei 2o%, bezogen auf die Nitrosoverbindung, doch ließen sich o,2 Mol Vinyldiazomethan in einem Ansatz gewinnen.



I. II.

Man setzt frisch destilliertes Mesityloxyd mit Allylamin um, gibt Eisessig zu und nitrosiert bei 3o° mit $NaNO_2$ zum N-Nitroso-N-allylaminoisobutylmethylketon (I).

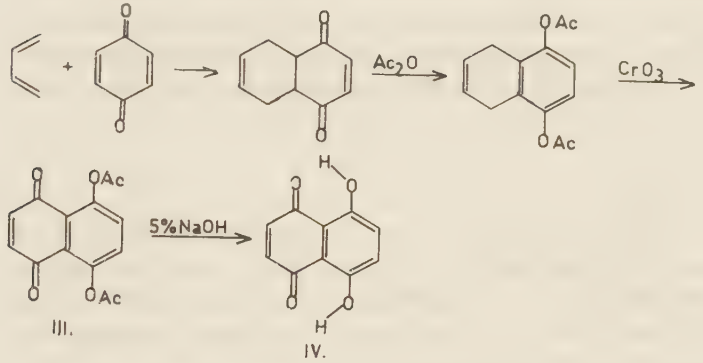
Die Zersetzung erfogt mit 1%tigem Natriumisobutylat in Isobutanol bei 7o°. Das entstandene VDM (II) wird zusammen mit dem Äther, in dem die Nitrosoverbindung I gelöst war, über eine Kolonne abdestilliert. Nachdem jeweils o,o8 Mol der Nitrosoverbindung umgesetzt sind, wird das Reaktionsgefäß gewechselt und nach Durchspülen der Apperatur mit Stickstoff I erneut zersetzt. Mehr als o,5 Mol von I umzusetzen, ist nicht zweckmäßig, da das entstandene Vinyldiazomethan sofort weiterverarbeitet werden muß; eine Cyclisierung des VDM zu Pyrazol tritt, besonders unter dem Einfluß von Licht und Wärme, sehr rasch ein (22).

Nach Bekanntwerden einer neuen VDM-Synthese wurde diese mit der Nitrosoverbindung I durchgeführt. BREW-BAKER und HART (23) zersetzten N-Nitroso-N-allyläthylcarbamat in Cyclohexen mit 3n methanolischer NaOH im Dunkeln bei 4°C und erhielten bei kleinen Ansätzen 65% Ausbeute an VDM. Die Durchführung dieser Synthese mit I in größerem Maßstab und teilweisem Ersatz des Cyclohexens durch Ligroin erbrachte eine Ausbeute an VDM von 4o%. Dies neu entwickelte Kombinationsverfahren ist rasch und einfach durchzuführen und stellt damit die bisher bequemste Methode zur Darstellung von VDM dar.

1. 2. Naphthazarin.

Die am häufigsten angewandte Synthese des Naphthazarins ist bereits sehr alt. ZAHN und OCHWAT (24) setzten Maleinsäureanhydrid und Hydrochinon in einer eutektischen Schmelze von $AlCl_3$ und NaCl um. Das entstehende Naphthazarin ist sehr unrein, nach der schwierigen Reinigung ergibt sich eine Ausbeute von nicht mehr als 12%. Auch eine Verfahrensverbesserung von BADDELEY und Mitarb. (25) führte nur zu wenig besseren Ausbeuten. Das mir von den

Es wurde wiederholt von Verfahren eine bessere Synthese zu finden, berichtet. F. FARINA und Mitarb. (26a,b) berichteten über eine glatt mit 60% Ausbeute verlaufende Darstellung:

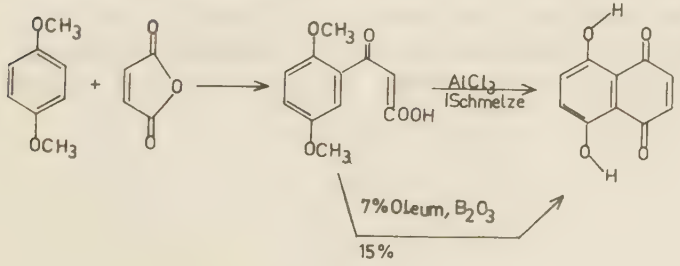


III. IV.

Mehrmalige sorfältige Durchführung dieser Synthese brachte jedoch nur geringe Ausbeuten an Naphthazarindiacetat (III) und zweier Nebenprodukte, von denen das eine als 1.4-Diacetoxynaphtalin identifiziert wurde; nach den angeführten Autoren sollte dies ebenfalls in III übergeführt werden können, was jedoch nicht gelang.

Eine ausführliche Untersuchung dieser Darstellung lieferten CORT und RODRIGUEZ (27), die das gleiche Ergebnis erbrachte; das zweite Nebenprodukt identifizierten sie als 2-Acetoxydiacetylnaphtohydrochinon (1.4).

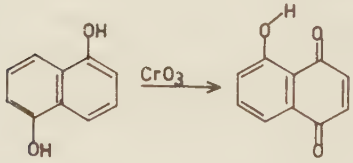
Die von BADDELEY angegebene Synthese wurde nun in ihrer zweiten Stufe verändert um so zu einer neuen Darstellung zu gelangen.



Das erhaltene Acylierungsprodukt von Hydrochinondimethyläther und Maleinsäureanhydrid wurde analog einer Vorschrift von SARGENT (28), bei der eine ähnliche Cyclisierung mit 85% Ausbeute gelingt, in 7%igem Oleum unter Zusatz Von B_2O_3 bei 120°C durchgeführt. Nach Aufnehmen in Eis und Extraktion mit Benzol wurde ein sehr reines Naphthazarin, allerdings in nur 15% Ausbeute erhalten. Eine Verbesserung der Sythese scheint möglich.

1.3. Juglon.

Die Darstellung des Juglon wurde nach BERENTHSEN und SEMPER (29) durchgeführt. In eine stark saure Lösung von Kaliumdichromat wurde angeteigtes 1.5-Dihydroxynaphthalin eingetragen. Nach 24-stündigem Rühren wurde abgesaugt und aus Ligroin umkristallisiert.



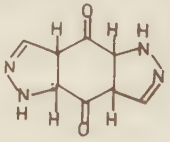
V.

Auch hier wurden nur 16% Ausbeute erhalten, doch führt die Reinigung schon nach einem Schritt zu einem reinen Produkt.

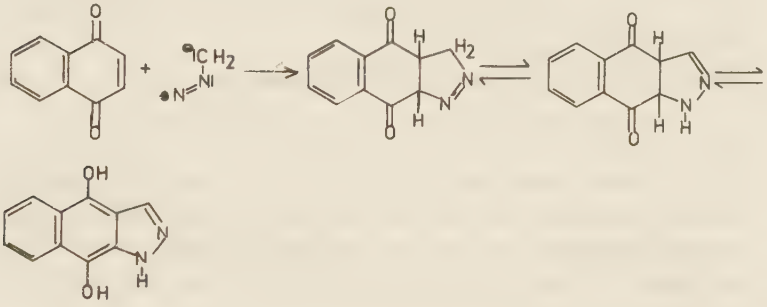
2. Die Monomeren und comonomeren Vernetzer.

2.1. Die 1.3-Cycloaddition von Diazoalkanen an Chinone.

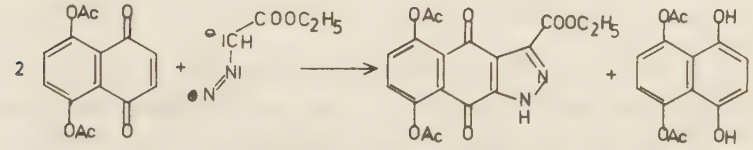
Die erste Reaktion dieser Art, die Addition von Diazomethan an Benzochinon wurde von PECHMANN und SEEL beobachtet (31), die dem Addukt folgende Formel zuordneten.



Später wurde jedoch gezeigt, daß das Primäraddukt außerordentlich rasch, schon durch Luftsauerstoff oder durch nicht umgesetztes Chinon oxydiert wird (32). BROCKMANN und Mitarb. (33) addierten Diazomethan an Naphthochinon und Naphthazarin und konnten unter Ausschluß von Luftsauerstoff das sehr empfimdliche Addukt, von dem mehrere tautomere Formen existieren, isolieren.



Die Oxydation mit einem geeigneten Oxydationsmittel (z. B. Fe^{3+}) führt zum stabilen Endprodukt. Die Oxydation durch nicht umgesetztes Ausgangsprodukt fällt nicht ins Gewicht, sofern die Addition des Diazoalkans, wie beim Diazomethan und beim Vinyldiazomethan, schnell erfolgt. Geht die Cycloaddition jedoch langsam vonstatten, wie beim Diazoessigester, so werden 50% des Ausgangschinons für die Oxydation verbraucht, wie schon FIESER zeigte (34).



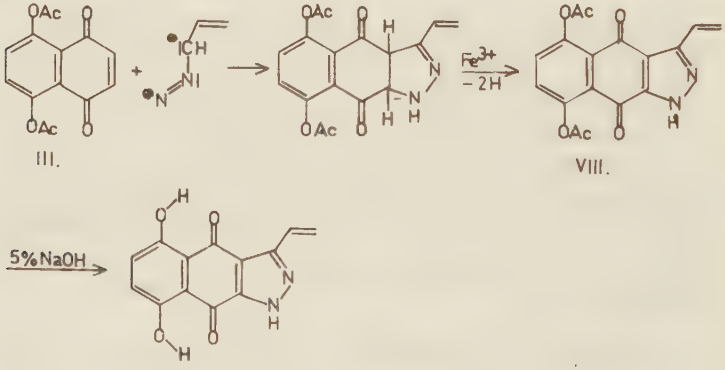
III. VII. VI.

Eigene Versuche der Addition zwischen Naphthazarindiacetat und Diazoessigester bestätigen auch für das System des Naphthazarins diese Tatsache. In Chloroform wurden III und Diazoessigester im Überschuß fünf Tage stehen gelassen. Nach vollständiger Umsetzung konnte das 3-Caräthoxy-5.8-diacetoxy-4.9-dihydro-1H-benz[f]indazolchinon(4.9) (VII) und das 1.4-Dihydroxy-5.8-diacetoxynaphthalin (VI) isoliert und als Tetraacetyderivat mittels NMR identifiziert werden (Schema S. 9).

2.2. Die Darstellung der Monomeren.

2.2.1. Vinylpyrazolonaphthazarin.

Die Darstellung des 3-Vinyl-4.9-dihydro-5.8-diacetoxy-1H-benz[f]indazolchinon(4.9) (VIII) und seines entacetylierten Produkts ist in der Diplomarbeit ausführlich beschrieben worden (3o), so daß hier nur noch das Schema gegeben werden soll.

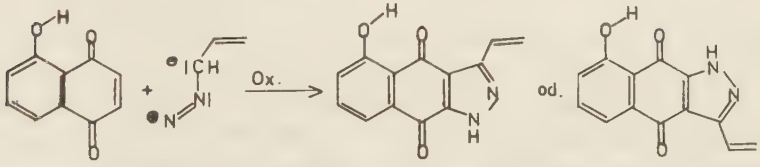


Die Oxydation verläuft nicht immer vollständig; beim Umkristallisieren des rohen VIII entstehen häufig Chinhydrone, die nur unter großen Ausbeuteverlusten zu entfernen sind. Als optimale Bedingungen der Reaktion hat

sich das Arbeiten bei -1o°C,bis zum Absaugen des oxydierten Niederschlages, erwiesen.

2.2.2. Vinylpyrazolojuglon.

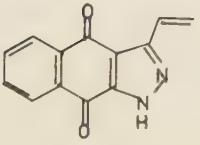
Die Addition von VDM an Juglon (V) und die anschließende Oxydation mit Fe^{3+} analog dem Verfahren beim Naphthazarindiacetat lieferte ein reineres Produkt als dieses, auch brauchte nicht die acetylierte Form eingesetzt zu werden. Da das Juglon eine Chelatbildende Ankergruppe besitzt, war eine Behandlung des Rohproduktes mit verdünnter Säure nötig, um die bei der Oxydation gebildeten Eisenchelate zu zerstören.



V. X. Xa.

Bei der Reaktion ist die Entstehung zweier Isomerer möglich, aus dem ausgefallenen Reaktionsprodukt wird jedoch nur eine Form isoliert, die nach Dünnschichtchromatogramm und NMR-Spektrum einheitlich ist. Ein Beweis für die eine oder andere Form wurde nicht versucht, da X bzw. Xa in dieser Arbeit nur als Modellsubstanzendient, eine Strukturaufklärung indes große Schwierigkeiten machen würde; es wird daher ohne Beweis dem erhaltenen Produkt die Struktur X zugeordnet.

2.2.3. Vinylpyrazolonapthochinon und Bisvinylpyrazolobenzochinon.

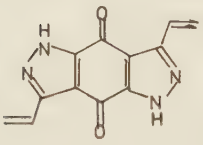


XI.

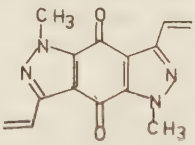
Das Addukt der Reaktion des Naphthochinons mit VDM, sowie das Bisaddukt des Benzochinons mit VDM und seine Derivate sind von RAMLOW (18,35) dargestellt worden.

XI dient in dieser Arbeit dazu, eventuelle Chelatbildung an der Pyrazolchinon-Gruppierung zu studieren, da diese Gruppe in den der Untersuchung auf Chelatbildung unterzogenen Monomeren IX und X ebenfalls auftritt.

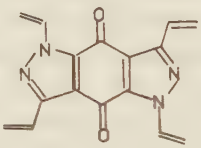
Das Bis-vinylpyrazolobenzochinon(XII), dem RAMLOW Transstruktur zuordnet, diente als Vernetzer, der auf Grund seiner den Monomeren an der Vinylgruppe sehr ähnlichen elektronischen Struktur gut mit diesen copolymerisieren sollte.



XII.



XIII.

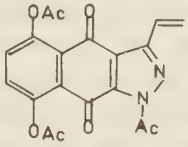


XIV.

Das bei der Darstellung von XII noch denkbare cis-Isomere wurde von RAMLOW nicht gefunden. Die 1.5-Dimethyl- (XIII) und 1.5-Divinylderivate (XIV) dienen ebenfalls als Vernetzer, zumal sie eine erheblich bessere Löslichkeit als XII haben. Die schlechte Löslichkeit der am Stickstoff unsubstituierten Verbindungen, dies läßt sich allgemein verfolgen, ist auf die Ausbildung intermolekularer Wasserstoffbrücken zurückzuführen. Daher ist auch die Löslichkeit in Alkohol eine merkbar bessere als in vergleichbaren anderen Lösungsmitteln, da dann der Alkohol diese Wasserstoffbrücken bildet. Im Falle von VII haftet ein Äthanolmolekül sogar so fest, daß es bei der Molekulargewichtsbestimmung in Aceton nicht abgespaltet wird. Auch durch das NMR-spektrum läßt sich ein Molekül Äthanol pro Molekül VII nachweisen.

2.2.4. Acetylierung und Methylierung am Vinylpyrazolonaphthazarin.

Im Hinblick auf eine bessere Löslichkeit wurde das 3-Vinyl- 4.9.-dihydro-5.8-diacetyl-1H-benz[f]indazolchinon (4.9) (VIII) am Pyrazolring durch Behandeln mit Acetanhydrid acetyliert, wie bereits in der Diplomarbeit beschrieben (3o)(s. dazu S. 14f).

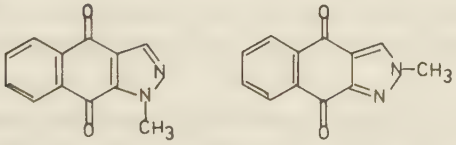


XV.

Die neben XV in sehr geringer Menge auftretende N_2-Acetylverbindung konnte nicht rein isoliert werden. Die Tautomerie des Pyrazolringes läßt die Entstehung zweier Isomerer zu. Die Ausbeute an N_2-Derivat jedoch bleibt auch bei den Methylierungen und Vinylierungen stark zurück, wenn der Pyrazolring in 3-Stellung substituiert ist, was auf sterische Hinderung zurückzuführen ist (35).

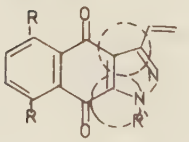
Die Methylverbindungen von IX waren von größerem Interesse, da die eventuell zur Chelatbildung befähigte N-H -Gruppe des Pyrazolringes durch Methylierung blockiert ist.

Die Methylierung am Pyrazolring ist genauer von BROCKMANN und Mitarb. (33) untersucht worden.

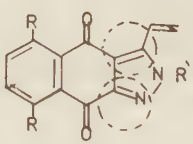


Durch unabhängige Synthesen konnten sie die Zuordnung der Isomeren zu der richtigen Formel vornehmen. Das N_1-Isomere ist besser löslich und wandert bei chromatographischen Trennungen schneller als die N_2-Verbindung. Außerdem zeigt die N_1-Verbindung die tiefere Farbe und den niedrigeren Schmelzpunkt. RAMLOW (35) stellte bei den von ihm dargestellten Verbindungen analoge physikalische Gegebenheiten fest. Die von ihm angegebenen charakteristischen IR-Banden bei 92o-93o cm^{-1} für die N_1-Verbindungen, sowie von 97o-99o cm^{-1} für die N_2-Derivate konnten bei den in dieser Arbeit dargestellten isomeren Verbindungen nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Dafür zeigte sich im IR-Spektrum der N_2-Derivate eine Aufspaltung der Chinoncarbonylbande, die die N_1-Verbindungen nicht zeigten. Alle von RAMLOW dargestellten N_1,N_2-Isomerenpaare zeigten die gleiche Aufspaltung der Chinoncarbonylbande*), in Tab.1 sind zwei Isomerenpaare, die den hier dargestellten ähneln, mit aufgeführt.

Erklärbar wird die Aufspaltung durch folgende Überlegung:



1.



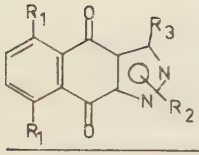
2.

R: $-CH_3$, $-CH=CH_2$

R: $-H$, $-OH$ $-O-COCH_3$

Die σ-Elektronen der -C—C-Bindung des Pyrazolringes und die σ-Elektronen der -C—N- Bindung der Struktur 1 unterscheiden sich in ihrer Polarisierungstendenz wenig

*) Spektren der von G. RAMLOW dargestellten Verbindung: Fritz-Haber-Inst. der Max-Planck-Ges.,Berlin-Dahlem.



	N_1-Isomeres			N_2-Isomeres		
	F(°C)	>C=O IR (cm^{-1})	NMR OAc (τ)	F(°C)	C=O IR (cm^{-1})	NMR OAc (τ)
R_1= H R_2= CH_3 x) R_3= $CH{=}CH_2$	-	1675	-	-	1680 1662	-
R_1= H R_2= $CH{=}CH_2$ x) R_3= $CH{=}CH_2$	-	1675	-	-	1682 1670	-
R_1= OAc R_2= CH_3 R_3= $CH{=}CH_2$	200-3	1672	7,60 6H s	193-6	1685 1665	7,59 6H ds 7,57
R_1= OH R_2= CH_3 R_3= $CH{=}CH_2$	200,5	1628	-	225-30 Zers.	1620 1635	-
R_1= OAc R_2= $CH{=}CH_2$ R_3= $COOC_2H_5$	147-8	1680	7,57 6H s	155-60	1690 1675	7,58 6H ds 7,53
R_1= OAc R_2= Ac R_3= $CH{=}CH_2$	196-7	1698	7,60 6H s	193 Zers.	1680 1670	7,64 6H ds 7,59

x) Lit.:(35)

Tab.: 1 Substitution am Stickstoff des Pyrazolringes, Einfluß auf die Spektren.

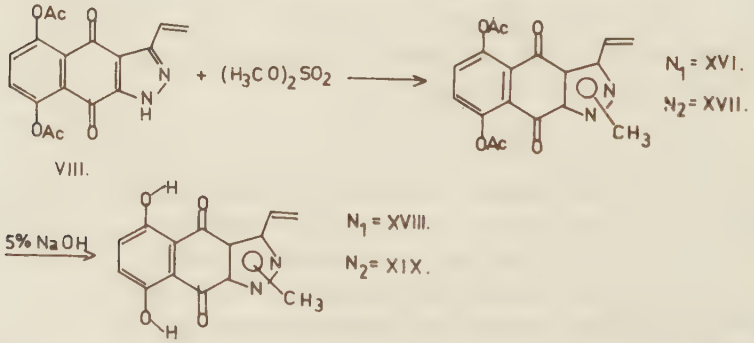
und damit in ihrer Einflußnahme auf die Chinoncarbonylbande. Anders in der Struktur 2: Die leicht verschiebbaren π-Elektronen unterscheiden sich merklich in der -C=C- und der -C=N-Doppelbindung, daraus muß dann eine unterschiedliche Beeinflussung der Carbonylbande des Chinons resultieren.

So wird auch verständlich, daß im NMR-Spektrum der 5.8-acoxylierten Verbindungen die Peaks der Acetylgruppen im N_1-Isomeren übereinanderfallen, da die Protonen durch die Carbonylgruppe annähernd gleich beein-

flußt werden. Im N_2-Isomerenspektrum wird dem oben angeführten entsprechend eine Aufspaltung der Signale der Acetylprotonen in zwei Banden beobachtet (Tab. 1).

Zwei Wege dienen der Darstellung der Methylisomeren von VIII und IX.

VIII wird in wasserfreiem Dioxan mit Triäthylamin und Dimethylsulfat versetzt, erwärmt und 24 Stunden gerührt. Schwächere Basen als Triäthylamin, wie z.B. Pyridin, sind wegen des hohen pK des Pyrazolwasserstoffes nicht verwendbar. Stärkere Basen und nicht wasserfreies Arbeiten führen zur Verseifung der Acetylgruppen. Beim Kühlen des Reaktionsgemisches mit Eis fiel das N_1-Isomere zum großen Teil aus. Das Filtrat wurde zur Neutralisation überschüssiger Base mit Eisessig und anschließend mit Wasser versetzt. Die ausgefallenen Isomeren wurden an Kieselgelsäulen mit Chloroform als Laufmittel getrennt, die schneller laufende Zone enthielt den Rest des N_1-Methylisomeren.



Die 5.8-Dihydroxyverbindungen XVIII und XIX konnten nun durch Verseifen mit Natronlauge gewonnen werden.

Ein anderer Weg, zu XVIII und XIX zu kommen, bestand in der alkalischen Verseifung von VIII und Versetzten der alkalischen Lösung mit Dimethylsulfat. Das aus der

wäßrigen Lösung ausfallende Isomerengemisch wurde durch Ansäuern in die H-Form übergeführt und mit viel Benzol ausgeschüttelt. Die benzolische Lösung wurde langsam über eine Kieselgelgefüllte Fritte filtriert. Im Filtrat befand sich das reine N_1-Isomere XVIII, während das N_2-Isomere XIX,mit einem mono O-Methylderivat vermischt, aus der mechanisch abgetrennten Kieselgelschicht mit Aceton ausgewaschen wurde. Da das O-Methylderivat sich im vorderen Teil der vom N_2-Isomeren gebildeten Zone befindet, läßt sich durch sehr sorgfältige Filtration wenig reines N_2-Isomeres gewinnen. Das Ausbeutenverhältnis der Isomeren zueinander beträgt 80% N_1 zu 15% unreines N_2-Isomeres. Das Auftreten eines Mono-O-methylderivates als Nebenprodukt ist belegtdurch Massenspektrum und NMR. BRUCE und THOMSON (36) hatten beim Naphthazarin (IV) dem Grundkörper des bearbeiteten Systems auf Grundder starken Chelatisierung, keinen Erfolg bei der Methylierung mit Dimethylsulfat. Es ist somit zu schließen, daß auf Grund der Einführung des Pyrazolringes die Chelatisierung der phenolischen Protonen geringer wird.

2.2.5. N-Vinylierung des 3-Carboxyäthyl-5.8-dioxyacetyl-4.9-dihydro-1H-benz[f]indazolchinon (4.9) (VII).

Um zu einem polymerisationsfähigen Monomeren zu gelangen, in das sich leicht eine hydrophile Gruppe einführen läßt, wurde VII analog der von RAMLOW (35) angegebenen Vorschrift N-Vinyliert. Bei der Aufarbeitung der mit Quecksilbersulfat und Schwefelsäure als Katalysator gewonnenen N-Vinylisomeren, unterblieb der Zusatz von $NaHCO_3$, um die Acetylgruppen nicht zu verseifen.
Die Aufarbeitung erfolgte durch Aufnehmen des Reaktionsgemisches in Benzol, Ausschütteln mit Wasser zur Entfernung des Katalysators. Nach Trocknen und Eindampfen wurde in Chloroform aufgenommen und an Kieselgelsäulen mit Chloroform als Laufmittel die Isomeren getrennt. Die

Ausbeuten betrugen 55% an N_1-Isomeren, das die schneller wandernde Zone bildet und tiefer (147-8) schmilzt als das N_2-Isomere (F: 156-6o, Ausbeute: 6%). Die Zuordnung erfolgte wieder nach den in 2.2.4. angegebenen Kriterien, die Daten sind in Tab. 1 aufgeführt.

Es zeigte sich dann, daß bei der alkalischen Verseifung der N_1-Vinylisomeren von VII die Vinylgruppe abgespalten wird, auch waren die N_1- und die N_2-Vinylverbindung nicht radikalisch zu polymerisieren (ABN und UV-Licht als Auslöser) sodaß die Versuche mit diesen Monomeren eingestellt wurden.

3. Die Reaktionen der Monomeren mit Metallkationen.

3.1. Allgemeines zur Arbeitsmethode.

Die Bildung von Chelaten kann in den meisten Fällen so gedeutet werden, daß schwach saure Protonen des Chelatbildners durch Metallkationen verdrängt werden.

$$Me^{2+} + H_2Ch \rightleftharpoons MeCh + 2H^+$$

Qualitativ kann also ein pH-Abfall durch die Chelatbildung beobachtet werden. Dieser Abfall wird umso größer sein, je leichter die Chelatbildung vonstatten geht (37). Der pH-Abfall ist allerdings nicht immer mit Chelatbildung verbunden; schwache Säuren, die mit Metallkationen Komplexe oder schwerlösliche Salze bilden, bewirken ebenfalls einen pH-Abfall (vergl. dazu 3.2.). Quantitativ lassen sich aus dem pH-Abfall , wenn in wäßrigen Lösungen gearbeitet wird und die gebildeten Chelate löslich sind, die Stabilitätskonstanten der Chelate berechnen (38). Die zu untersuchenden Monomeren IX, XVIII und XIX bilden allerdings alle schwerlösliche Chelate, so daß nur quali-

tative Aussagen über die relative Stabilität der Chelate zueinander gemacht werden können.

Die quantitative Messung des pH-Abfalls erfolgte durch potentiometrische Titrationen. Das Monomere und das betreffende Kation wurden zunächst getrennt in wässrig-alkoholischer Lösung mit Tetramethylammoniumhydroxyd titriert. Die erhaltenen Kurven stellen im Falle des Monomeren die Neutralisationskurve dar, an denen die pK-Werte der Monomerenprotonen für das wässrig-alkoholische System abgelesen werden können. Die Metalle wurden als Sulfate eingesetzt, um Komplexbildung zwischen Kation und Anion auszuschließen und nur Aquokomplexe zuzulassen, die erhaltenen Kurven geben die pH-Werte an, bei denen die Metalloxydhydrate während der Titration ausfallen. Anschließend werden Metallkation und Monomeres gemeinsam titriert. Tetramethylammoniumhydroxyd wurde deshalb als Base gewählt, weil die Alkalisalze von XVIII und XIX , wie die des Naphthazarins, nur wenig löslich sind, was mit einem geringen Chelatcharakter dieser Salze gedeutet werden kann.

Die angegebene Methode wird sehr häufig angewandt (37). So haben z.B. UNDERWOOD und Mitarb. (39) Be^{2+} und Naphthazarin in dieser Weise titriert (Abb.1).

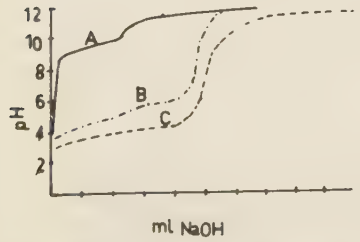


Abb.1: Titration des Naphthazarins (A), Be^{2+} (B) und des Gemisches von Naphthazarin und Be^{2+} (C) in äquimolaren Mengen mit NaOH.

Der pK_{a1} des Naphthazarins ist noch zu ermitteln, während

die Neutralisation des zweiten Protons nicht mehr erkennbar wird; beide Protonen sind jedoch bei der Chelatbildung abgespalten worden, wie die Bildung des 1:1-Komplexes (Kurve C Abb.1) zeigt.

H. SIGEL (4o) verwendete einen Überschuß an Metallkationen und titrierte nur solange bis die Metallhydroxyde ausfallen. Die "Erniedrigung des Puffergebietes" durch die Chelatbildung ist ein Maß für die Stärke eines Chelatkomplexes.

3.2. Die Reaktionen des 3-Vinylpyrazolonaphthochinons mit Metallkationen.

Der Ermittlung des Beitrages, den der Pyrazolring in Nachbarstellung zum Chinonsystem, zur Chelatbildung leistet, diente die Untersuchung des 3-Vinylpyrazolonaphthochinons auf Chelatbildung (Abb.2).

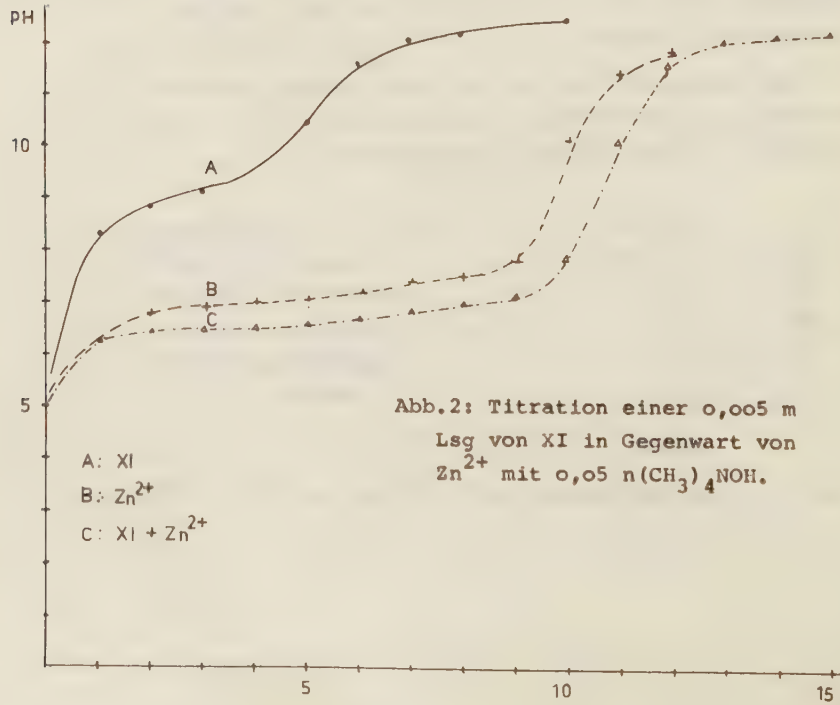
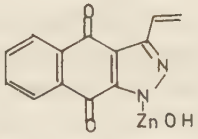


Abb.2: Titration einer o,oo5 m Lsg von XI in Gegenwart von Zn^{2+} mit o,o5 n$(CH_3)_4$NOH.

Hier, wie auch bei allen anderen Titrationen, wird unter Spühlung mit Reinstickstoff der pH mit einer Glaselektrode gemessen. Äquimolare Mengen von Zn^{2+} reagieren mit XI, die Kurve der Titration des Gemisches liegt deutlich unter der Abscheidungskurve für das Zinkhydroxyd (B). Es fällt im Verlauf der Titration ein schwerlöslicher Niederschlag aus, der,am Äquivalenzpunkt abzentrifugirt, die analytische Zusammensetzung Zn(OH)IX zeigte.Es hat sich also ein 1:1 -Komplex gebildet,dem folgende Struktur zugeordnet wird.



XX.

Die Carbonylgruppe ist nicht in die Komplexbildung mit einbezogen, wie aus den IR-Spektren von XI und XX folgt. Bei XI erscheint die Carbonylbande bei 1683 cm^{-1} mit einer Schulter bei 1675 cm^{-1}, in XX liegt die Bande bei 1680 cm^{-1} mit Schulter bei 1668 cm^{-1}. Wie später (3.3, 3.4.) gezeigt werden wird, sollte sie bei einbeziehung der Carbonylgruppe in eine Chelatbildung jedoch sehr viel weiter zu längeren Wellenlängen verschoben sein, auch müßte eine deutliche Aufspaltung der dann völlig verschieden beeinflußten Carbonylbanden zu beobachten sein.

Die Gleichgewichtseinstellung bei der Titration des Gemisches (C, Abb.2) nach jeder Basenzugabe erfogt in ungefähr 30 min. Gibt man über den Äquivalenzpunkt hinweg OH^--Ionen hinzu, so wird der Niederschlag bei einer Gesamtzugabe von vier Äquivalenten Base, bezogen auf die Konzentration an XI, wieder aufgelöst zu einer klaren,

schwach gelben Lösung. Die UV-Spektren der so entstandenen Lösung und des Anions von XI weisen geringe Unterschiede auf: λ_{max} des Anions von XI (328 mμ) ist bei der erhaltenen Lösung nach 332 mμ verschoben, daher liegt die Vermutung nahe, daß z.B. im stark basischen auch folgendes Gleichgewicht vorliegen könnte:

$$\left[Zn(OH)_3XI\right]^{2-} + OH^- \rightleftharpoons \left[Zn(OH)_4\right]^{2-} + XI^- ,$$

das stark nach links verschoben ist.

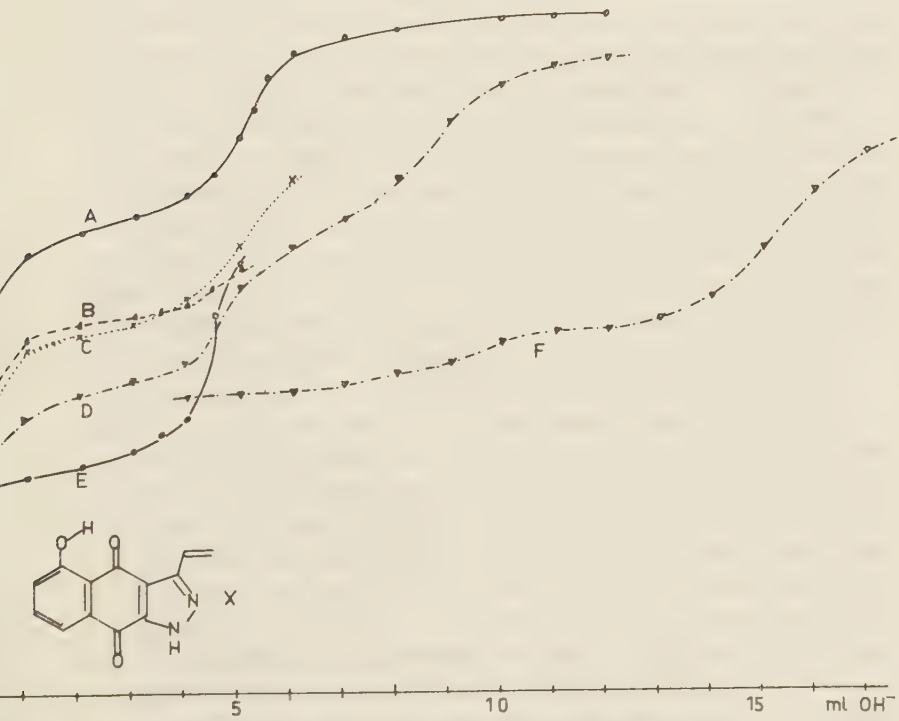
Die Titration in Gegenwart von Cu^{2+}-Ionen unter den gleichen Bedingungen führt am Äquivalenzpunkt zu einem Niederschlag, der aus reinem $Cu(OH)_2$ besteht. Die dieser Titration entsprechende Kurven B und C in Abb.2 sind identisch (Halbneutralisationspunkt: pH 5.85), daß aber bedeutet, daß Cu^{2+} keinen Komplex mit XI zu bilden imstande ist. Ebenfalls keine Reaktion zeigen die Kationen Mg^{2+}, Fe^{3+} und Al^{3+}.

Im Falle des Ni^{2+}-Ions sind die entsprechenden Kurven B und C ebenfalls identisch (Halbneutralisationspunkt: pH 7.15), der am Äquivalenzpunkt abzentrifugierte Niederschlag weist aber nicht die Zusammensetzung eines 1:1 - Komplexes auf, sondern enthält rund 2o% Ni zuviel. Der Überschuß an Nickel steigt, wenn im stärker basischen abzentrifugiert wird. Das IR-Spektrum des Niederschlages war weniger gut strukturiert, als das von XX, weist aber die gleichen Banden auf, die Carbonylbanden nach 168o cm^{-1} und 1665 cm^{-1} gering verschoben. Es dürfte demnach ein Gemisch von $Ni(OH)_2$ und einer XX analogen Nickelverbindung vorliegen. Die Farbe des Filtrats am Äquivalenzpunkt ist durch das Anion von XI schwach gelb, während das Filtrat von XX farblos ist; auch dies deutet darauf hin, daß Konkurrenz zwischen der Ni^{2+}-Komplexbildung und der Neu-

tralisation des XI vorliegt.

Für das Vorliegen eines einfachen Komplexes und keiner Chelatbildung, bei den Metallverbindungen von XI spricht weiterhin das Fehlen einer Farbvertiefung bei der Komplexbildung, die bei Chelaten immer eintritt.

3.3. Die Chelatbildung von Metallkationen mit dem 3-Vinylpyrazolojuglon (X).



bb. 3: Titration der bei der Chelatbildung des 3-Vinylpyrazolojuglons mit Me^{2+}-Ionen freiwerdenden Protonen. Erläuterungen s. Text.

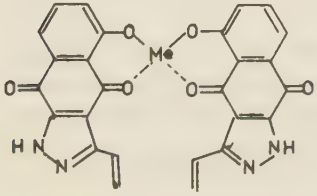
In gleicher Weise, wie vorher beschrieben, wurde der pH-Abfall, der bei der Chelatbildung zwischen 3-Vinyl-5-hydroxy-4.9-dihydro-1H-benz[f]indazolchinon (4.9) (X) und Metallkationen auftritt, bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abb. 3 dargestellt. Zunächst wurden 5o ml einer o.oo5m Lösung von X mit o.o5 n $(CH_3)_4NOH$ titriert (Kurve A). Zu den Titrationen in Gegenwart von Metallkationen wurden zu der gleichen Menge Lösung von X jeweils 2o ml einer o.oo5 m Metallsulfatlösung hinzugegeben und titriert: Kurve E:Cu^{2+},D:Zn^{2+},C:Ni^{2+},B:Cd^{2+}. Es wurde in Gegenwart eines geringen Überschusses von X titriert, um den Wendepunkt nach der Neutralisation der durch die Chelatbildung freigewordenen Protonen exakt zu erfassen (Me^{2+}: X = 1 : 2). Die Titration in Gegenwart von Zn^{2+} (D) zeigt deutlich, daß das chelatbildende Zentrum von der 5-Hydroxy- und der 4-Carbonylgruppe gebildet wird, denn nach der Neutralisation der bei der Chelatbildung an diesem Zentrum freigewordenen Protonen, wird das Pyrazol-H bis zum Wendepunkt der Kurve bei 9 ml OH^--Ionenzugabe titriert, wie der Vergleich mit Kurve A in diesem pH-Bereich zeigt (vergl. dazu die Titration des Vinylpyrazolonaphthochinons, Abb.2 A).

Einen gleichen Verlauf der Kurve nach dem Äquivalenzpunkt zeigt die Titration in Gegenwart von Cd^{2+} (B). Im Falle des Cu^{2+} und des Ni^{2+} ist der Anstieg der Kurven, nach Neutralisation der bei der Chelatbildung freigewordenen Protonen, steiler und ein zweiter Äquivalenzpunkt ist nicht bestimmbar. Dies ist wie folgt zu erklären: Alle gebildeten Chelate sind schwerlöslich und fallen aus, so daß die Neutralisation des Pyrazolwasserstoffs am ausgefallenen Chelat erfolgen muß. Nun ist zu beobachten, daß die Ni- und Cu-Chelate relativ grobe Niederschläge bilden, die Geichgewichtseinstellung nach Zugabe der

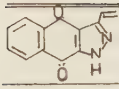
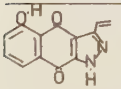
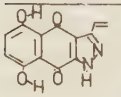
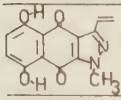
Hydroxylionen also außerordendlich langsam erfolgt, so daß in vertretbarer Zeit der zweite Teil der Titrationskurve nicht mehr gemessen werden kann. Die Zink- und Cadmiumchelate hingegen fallen kolloid aus, die Gleichgewichtseinstellung nach jeder Hydroxylionenzugabe erfolgt beim Cd-Chelat in ca. 2 Stunden, im Falle des Zn-Chelats wird nach sechs Stunden Gleichgewicht erreicht. Die analytische Zusammensetzung der Chelate wurde aus den am ersten Äquivalenzpunkt abzentrifugierten Niederschlägen bestimmt, sie ist, wie zu erwarten war, 1:2 (Me^{2+}: X). (Tab. 2).

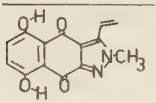
In Abschn. 3.2. ist gezeigt worden, daß Zn^{2+} mit XI Salze bildet. Da X die gleiche Gruppierung aufweist, wurde die Titration von X in Gegenwart der eineinhalbfachen Molmenge an Zn^{2+} durchgeführt (Kurve F,Abb3), um zusätzlich zur Chelatbildung mit Zn^{2+} auch noch Salzbildung am Pyrazolwasserstoff nachzuweisen. Nach Bildung des 2:1-Chelates verläuft die Kurve in zwei Abschnitten mit Wendepunkten bei 10 und 15 ml OH^--Ionenzugabe. Die Mittelpunkts-pH (in Folgenden pK^+ genannt) der beiden "Puffergebiete" liegen bei pH 5.9, Austausch von Zn^{2+} gegen das Proton des Pyrazols, und bei pH 6.9, Entstehung der Zinkhydroxydverbindung. Die Analyse bestätigt die Zusammensetzung des Niederschlages nach 15 ml OH^--Ionenzugabe, von $Zn_3(X)_2(OH)_2$ (XXV).

Den Chelaten könnte folgende ebene Struktur zugeschrieben werden, wobei die Pyrazolringe auch transständig sein können.



Me = Cu: XXI
Zn: XXII
Ni: XXIII
Cd: XXIV

Verb.	F (° C)	IR cm^{-1} C=O	Farbe	pK^+	pK
 XI	205-15	1680 1675	hellgelb		8.9
Zn(XI)OH	>300	1680 1668	grüngelb	6.50	
Ni(XI)OH	> "	1680 1665	hellgrün	7.10	
 X	226-30 Zers.	1680 1650	gelb		8.86 a_1 > 12 a_2
$Cu(X)_2$	310 Z.	1665 1600	braun	4.30	
$Zn(X)_2 \cdot 2H_2O$	305 Z.	1660 1610	braunrot	6.00	8.9 a_1
$Ni(X)_2 \cdot H_2O$	310 Z.	1665 1610	violett	6.80	
$Cd(X)_2$	218-20	1670 1603	rotbraun	7.05	8.9 a_1
$Zn_3(X)_2(OH)_2$	>350	1660 1610	braunrot	6.60 6.00	
 IX	256-60 Zers.	1630	braunrot		7.90 a_1 11.1 a_2 > 12 a_3
Cu(IX)	>350	1530	dk.braun	3.38	
Ni(IX)	>350	1560	violett	5.01	
Zn(IX)	>350	1595	dk.rot	5.61	8.2 a_1
Cd(IX)	>350	1575	purpur	6.50	8.4 a_1
Mg(IX)	>350	1580	purpur	7.55	
Zn_2(IX)OH	>350	1590	dk.rot	-	
 XVIII	200,5	1628	rot		~11 a_1 > 12 a_2
$Cu(XVIII) \cdot H_2O$	>350	1540	dk.braun	7.00	
$Zn(XVIII) \cdot H_2O$	>350	1560	braunrot	7.10	
$Ni(XVIII) \cdot H_2O$	>350	1532	violett	7.60	

Verb.	F (°C)	IR cm^{-1} C=O	Farbe	pK^+
Cd(XVIII)	>35o	1555	braunrot	7.8o
 XIX	225-3o	1633 162o	hellrot	-
Cu(XIX)·H_2O	>35o	1555 153o	dk.braun	4.1o
Zn(XIX)·H_2O	>35o	158o	rot	6.9o

Tab. 2: Komplexe und Chelate der Verbindungen XI, X, IX, XVIII und XIX. pK^+: Halbneutralisationspunkt der bei der Chelatbildung freigewordenen Protonen.

Die Chelatbildung von X mit Metallkationen wird einmal durch die tiefe Farbe der Chelate angezeigt; das Anion von X ist andersfarbig(rot). Zum zweiten durch die IR-Spektren: die Carbonylbanden,die bei X bei 165ocm^{-1} für die durch die Hydroxylgruppe chelatisierte Gruppe und bei 168o cm^{-1}für die zweite Carbonylgruppe erscheinen, sind bei den metallchelatisierten Gruppen nach 16oo-1o cm^{-1} verschoben,während die nicht zur Chelatbildung herangezogene Carbonylgruppe bei 1665 cm^{-1} erscheint (Tab. 2). Diese starke Verschiebung der CArbonylbande in den Chelaten ist der Resonanz zwischen denC-O--Me- und C==O--Me-Bindungen zuzuschreiben, wie LECOMTE und Mitarb. durch Untersuchungen an Metallchelaten der Acetylacetonate ermittelten (41). JASMIN und Mitarb. wiesen die Carbonylbanden von Chelaten einfacher Hydroxychinone bei 1622-163o cm^{-1} nach (43).

Die ermittelten und in Tab. 2 angegebenen pK^+-Werte

geben eine qualitative Reihenfolge der Stabilitäten der Chelatkomplexe an; zu quantitativen Berechnungen (4,37) der Stabilität lassen sie sich wegen der Schwerlöslichkeit der Chelate nicht heranziehen. Das gleiche gilt für die in den folgenden Abschnitten behandelten Chelate. Die Stabilität nimmt, wie folgt, zu:

$$Cd < Ni < Zn < Cu$$

3.4. Die Chelatbildung am 3-Vinyl-5.8-dihydroxy-4.9-dihydro-1H-benz f indazolchinon (4.9) (IX).

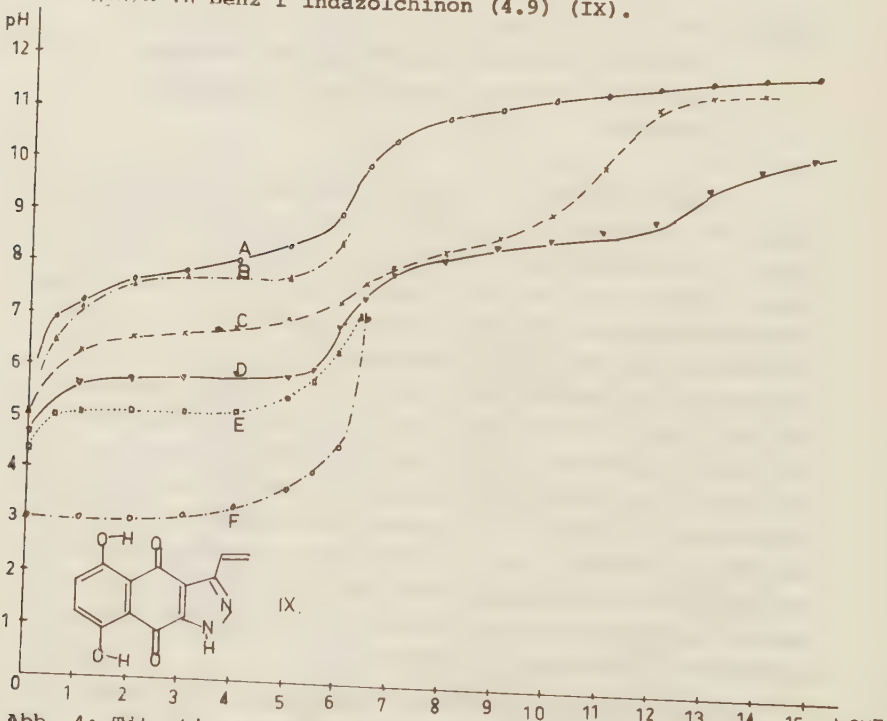


Abb. 4: Titration des 3-Vinylpyrazolonaphthazarins in Gegenwart von Me^{2+} mit o.o5n$(CH_3)_4NOH$.

Die bei der Chelatbildung des 3-Vinyl-pyrazolonaphthazarins freiwerdenden Protonen wurden analog dem in 3.3. angegebenen Verfahren bestimmt. Vorgelegt wurden 5o ml einer o,oo6 m Lösung von IX, mit 3o ml Wasser versetzt und unter Stickstoffspühlung mit o.o5 n $(CH_3)_4NOH$ titriert (Kurve A). Bei der Titration mit o.o5 n NaOH wird eine um o.2 pH-Einheiten nach oben verschobene Kurve erhalten. Das Puffergebiet um pH 7.9o ist der Neutralisation des Pyrazolwasserstoffs zuzuordnen, wie der Vergleich der entsprechenden Kurven in Abb. 2 und 3 zeigt. Die Acidität dieses Protons steigt also mit der Einführung einer weiteren Hydroxylgruppe in das System. Die pK-Werte der stark chelatisierten phenolischen Hydroxylgruppen werden nicht mehr klar erfaßt. Beim Naphthazarin (IV) wird der erste pK zu p.6 ermittelt (Abb 1 (39)). Der saure Pyrazolwasserstoff verschiebt also den pK der Hydoxylgruppen in IX weiter ins basische Gebiet.

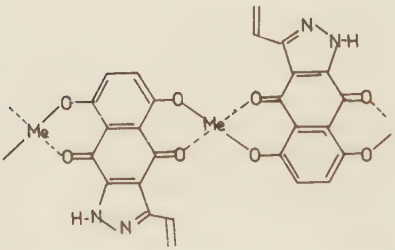
Zur Titration in Gegenwart der Metallkationen wurden zu 5o ml der Lösung von IX 3o ml einer o.oo5 m Metallsulfatlösung gegeben, d. h. ein Verhältnis von 1:2 (Me^{2+}: IX) hergestellt. Die am Äquivalenzpunkt (nach 6ml OH^--Zugabe) abzentrifugierten Niederschläge weisen jedoch eine analytische Zusammensetzung von 1:1-Komplexen auf. Beim Naphthazarin erhält man unter diesen Bedingungen bei einigen Ionen 1:2-Komplexe (39).

Untersucht wurden Mg^{2+}(B), Cd^{2+}(C), Zn^{2+}(D), Ni^{2+}(E) und Cu^{2+}(F). In dieser Reihenfolge steigt auch die Stabilität der Chelate. Die Verschiebung der Carbonylbande im IR-Spektrum ist hier noch stärker als in XXI-XXV, sie liegt zwischen 153o und 1595 cm^{-1}, dagegen beim IX bei 163o cm^{-1} (Tab. 2). Gelegendlich ist im IR-Spektrum der hier behandelten Chelate, wie auch der von XVIII und

XIX (Abschn. 3.5 und 3.6) ein Rest der Carbonylbande bei 163o cm^{-1} zu erkennen, dies dürfte auf die nicht zur Chelatbildung herangezogenen kettenendständigen Ankergruppen zurückzuführen sein, da in allen Versuchen mit Metallunterschuß gearbeitet wurde und daher möglicherweise nur kurze Ketten gebildet wurden.

Deutlich wird, wie bei der Titration des Cd^{2+} und Zn^{2+} in Gegenwart von IX zu erkennen ist, daß tatsächlich die phenolischen Protonen bei der Chelatbildung frei werden, da auch hier nach der Titration dieser Protonen der Pyrazolwasserstoff titriert wird. Aus den gleichen Gründen, die in 3.3. angeführt sind, läßt sich dieser Kurvenverlauf bei Titration in Gegenwart von Cu^{2+} und Ni^{2+} nicht messen.

Den Chelaten kann etwa folgende polymere Struktur zugeordnet werden:



Me = Mg: XXVI
Cd: XXVII
Zn: XXVIII
Ni: XXIX
Cu: XXX

An den noch freien Koordinationsstellen der Metalle können je nach Trocknungstemperatur der Chelate, noch ein oder zwei Mol Wasser pro Mol Metall gebunden sein, die aber beim Trocknen bei 14o ° C i. V. über P_2O_5 entfernt werden.

Das polymere Kupferchelat des Naphthazarins zeigte eine geringe elektrische Leitfähigkeit (42), so daß die Möglichkeit bestand, beim ebenfalls polymeren Chelat XXX

Leitfähigkeit festzustellen. Die Ergebnisse der Messung*) sind in Tab.3 aufgeführt.

	$\sigma_o\ [\Omega^{-1}cm^{-1}]$	$\sigma_{25°}\ [\Omega^{-1}cm^{-1}]$	ΔE	Lit.
$(IVCu)_n$	$3\ 10^{-1}$	$5\ 10^{-9}$	1.0	(42)
XXX	$6.3\ 10^{-3}$	$2.6\ 10^{-14}$	1.35	

Tab.3: Elektrische Leitfähigkeit des Kupfernaphthazarinchelates im Vergleich zu XXX.

Da die Leitfähigkeit außerordendlich gering ist, war auch bei den anderen Chelate kaum bessere Leitfähigkeit zu erwarten, so daß keine weiteren Messungen erfolgten.

3.5. Die Chelatbildung am 1-Methyl-3-vinyl-5.8-dihydroxy-4.5-dihydro-benz[f]indazolchinon (4.9) (XVIII) und am 2-Methylisomeren (XIX).

Zur weiteren Klärung des Einflusses des Pyrazolwasserstoffs auf die Chelatbildung an den phenolischen Ankergruppen wurde die Chelatbildung an den entsprechenden N-Methylderivaten von IX in analoger Weise untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb.5 und Abb.6 dargestellt.

Der geringen Löslichkeit wegen konnten nur o.oo25 m Lösungen von XVIII und XIX hergestellt werden. Kurve A in Abb. 5 gibt die Titration von 5o ml o.oo25 m Lösung von XVIII in Äthanol, unter Zusatz von 4o ml Wasser, wieder. Es zeigt sich, daß die Acidität der Hydroxylgruppen außerordentlich gering ist, es ist jedoch eine starke Farbvertiefung der Lösung bei Basenzusatz zu be-

*) Die Messung wurde freundlicherweise von Prof. Dr. Koßmehl, Org. Inst. der Freien Universität Berlin, ausgeführt

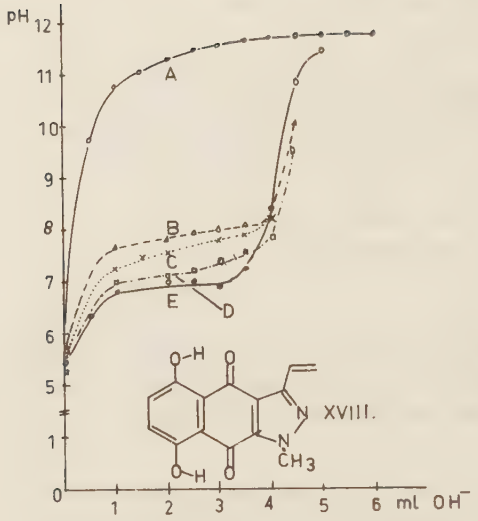


Abb.: 5: Die Titration der bei der Chelatbildung von XVIII freiwerdenden Protonen.

obachten, was auf eine Salzbildung mindestens an einer phenolischen Hydroxylgruppe schließen läßt.

Die Metallkationen wurden ebenfalls in o.oo25 m Lösung (4oml) hinzugegeben. Bemerkenswert ist der nur geringe Abstand der pK^+-Werte, damit auch ein nur geringer Stabilitätsunterschied der gebildeten Chelate untereinander. An der Reihenfolge der relativen Stabilitäten- Cd(B)< Ni(C)< Zn(D) <Cu(E)- ändert sich gegenüber der Chelatbildung an IX bis auf den Tausch der Plätze von Ni- und Zn-Chelat nichts, jedoch sind die pK^+-Werte sehr stark nach oben verschoben (Tab. 2). Diese liegen nun über den Hydroxydfällungs-pH der Metallkationen, was sich zum Einen in der außerordendlich langsamen Gleichgewichtseinstellung nach jedem Basenzusatz ausdrückt, zum Anderen darin, daß die am Äquivalenzpunkt, nach 4ml Basenzusatz, abzentrifugierten Niederschläge sehr viel mehr Metall enthielten als der erwarteten 1:1- Zusammensetzung entspricht. Dennoch bilden sich Chelate, wie aus der tiefen Farbe und den von diesen Niederschlägen angefertigten IR-Spektren hervorgeht; sie weisen die gleiche Lage der Carbonylbande auf, wie die auf folgende Weise

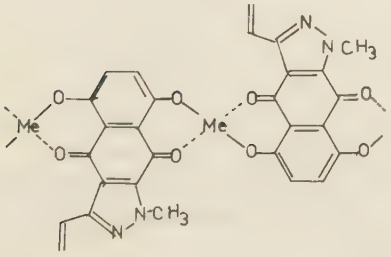
gewonnenen 1:1-Chelate, deren Zusammensetzung durch die Elementaranlyse bestätigt wird.

Zu diesen gelangt man durch 24stündiges Kochen des Natriumsalzes von XVIII mit den betreffenden Metallacetatlösungen. Die Analyse der so gewonnenen Chelate ist in guter Übereinstimmung mit den postulierten 1:1-Komplexen. Das Natriumsalz von XVIII zeichnet sich ebenfalls durch geringe Löslichkeit aus, bedingt durch den schwachen Chelatcharakter dieses Salzes, dessen Carbonylbande ebenfalls nach 1560 cm^{-1} verschoben ist, die nicht neutralisierte Hydroxylgruppe bewirkt, daß auch bei 1630 cm^{-1} die Carbonylbande noch abgeschwächt vorhanden ist. Die Stabilität dieses Alkalichelates kann nur sehr gering sein, da sonst die Titration der Monomeren mit NaOH ebenfalls eine Erniedrigung des Puffergebietes hätte hervorrufen müssen, was nicht gefunden wurde.

Von den entsprechenden Naphthazarinchelaten der hier untersuchten Metallkationen liegen keine veröffentlichten Titrationskurven vor. Die Darstellung dieser Chelate wird ebenfalls durch Rückflußkochen des Natriumsalzes von Naphthazarin mit den Metallacetaten vorgenommen (44).

Die Fällung der Chelate aus DMF-Lösungen der Metallsalze und des XVIII gelingt nur im Falle des Cu^{2+}.

Den Metallchelaten wird folgende Struktur zugeordnet:



Me = Cu: XXXI
Zn: XXXII
Ni: XXXIII
Cd: XXXIV

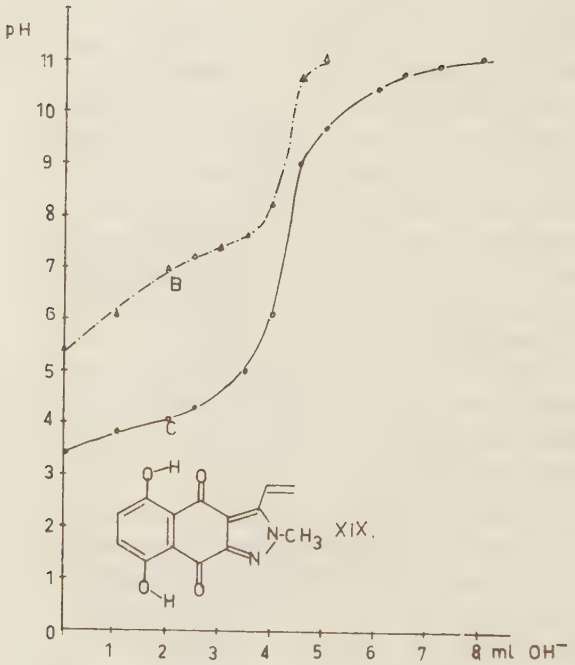


Abb. 6: Titration einer o.oo25 m Lösung von XXIX in gegenwart von Zn^{2+} (Kurve B) und Cu^{2+} (C)

Cu(XIX): XXXVI
Zn(XIX): XXXV

Von dem N_2-Methylisomeren XIX konnte nur eine geringe Menge rein gewonnen werden (S. 17), es wurden daher nur zwei Titrationen in Gegenwart von Zn^{2+} und Cu^{2+} durchgeführt (Abb 6). Bemerkenswert ist der gegenüber dem entsprechenden Chelat von XVIII erheblich niedrigere pK^+-Wert der Tiration in Gegenwart von Cu^{2+} (Kurve C). Es besteht daher die Möglichkeit, daß das nicht methylierte Vinylpyrazolonaphthazarin (IX) bei der Chelatbildung (3.4.) in der N_2-H tautomeren Form reagierte, wie der Vergleich der pK^+-Werte der entsprechenden Chelate XXX, XXXI und XXXVI zeigt (Tab.2). Doch ist das experimentelle Material zu gering um dies sicher aussagen zu können.

3.6. Einige allgemeine Anmerkungen zu den Chelaten von IX, X, XVIII und XIX.

Die dargestellten Chelate sind in allen Lösungsmitteln unlöslich, lediglich bei einem Überschuß von Hydroxylionen lösen sich die Chelate XXII - XXIV in geringem Maße, XXVI- XXX gehen zum kleinen Teil kolloidal in Lösung.

Nur die Chelate des Vinylpyrazolojuglons zeigen unter 350°C Zersetzungspunkte, alle anderen Chelate schmelzen unter 350°C nicht. Das in den Chelaten gebundene Wasser läßt sich nur bei den Chelaten der methylierten Pyrazolonaphthazarine nicht bis 140°C entfernen, was eventuell als Hinweis darauf dienen kann, daß diese Chelate gegenüber denen der nicht methylierten Verbindung IX weniger koordinativ abgesättigt, und damit weniger stabil sind.

Eine ausgesprochene Spezifität für bestimmte Kationen zeigt keiner der untersuchten Chelatbildner, wohl aber unterscheiden sich die Chelate in ihren Farben voneinander und in einer abgestuften Stabilität, für die die Differenz der "Puffergebiete" zwischen der Titrationskurve des Chelatbildners allein und in Gegenwart von Me^{2+}-Ionen, ein Maß ist.

4. Die Polymeren.

4.1. Polymerisation und Copolymerisation der Monomeren.

Es wurde versucht, die vorher beschriebenen Monomeren radikalisch zu polymerisieren. Die Polymerisationen wurden mit ABN (Azoxy-bis-isobutyronitril) als Initiator im Bombenrohr bei 65 C unter O_2-Ausschluß in DMF als Lösungsmittel, durchgeführt.

Wie schon erwähnt, polymerisieren die N_1- und N_2-Vinylverbindungen des 3-Caräthoxy-5.8.-diacetoxy-4.9-dihydro-1H-benz[f]indazolchinon (4.9) (VII) nicht (2.2.5.), wie auch durch W. HÜBNER x) an analogen Verbindungen gezeigt wurde.

Auch bei den in 5.8-Stellung entacetylierten Verbindungen IX,XVIII und XIX konnte keine Polymerisation erreicht werden, was mit der freien Hydrochinongruppierung dieser Verbindungen erklärt werden kann. Die Homopolymerisation des 3-Vinyl-5.8-diacetylpyrazolonaphthazarins (VIII) und des N_1-Acetylderivates (XV) führte zu Polymeren, die nach der Entacetylierung durch Alkali und Überführung in die H-Form durch Säuren, identische IR-Spektren lieferten; eine Beeinflussung der Eigenschaften des Polymeren tritt also durch die Verwendung des Acetylderivates XV gegenüber VIII nicht ein, wenn die sonstigen Polymerisationsbedingungen übereinstimmen.

Die N_1- und N_2-Methyl-3-vinyl-5.8-diacetylpyrazolonaphthazarine (XVI und XVII) ließen sich ebenfalls homopolymerisieren, auch eine orientierende Copolymerisation beider Monomerer mit dem comonomeren Vernetzer XIII (1o%) führte zu in allen Lösungsmitteln unlöslichen vernetzten Harzen. Wegen der geringen Mengen der reinen

---

x) W. Hübner, Org. chem. Inst. FU Berlin, mündliche Mitteil.

Monomeren wurde jedoch das untersuchte stickstoffmethylierte Harz auf andere Weise dargestellt.

In der Diplomarbeit des Verfassers (3o) ist bereits die Copolymerisation von XV mit 25 mol% Divinylbenzol als Vernetzer beschrieben worden, die ebenfalls beschriebene anschließende Sulfalkylierung am Pyrazolring der Monomereneinheit nach dem von RAMLOW (35) angegebenen Verfahren führte zum HARZ 1.

Bei der Verwendung des Bisvinylpyrazolobenzochinons (XII) als Vernetzer und des ensprechenden Dimethylderivates XIII konnte der Vernetzergehalt auf 1o% gesenkt werden, ohne daß die mechanischen Eigenschaften des Harzes verschlechtert wurden, auch konnte als Monomeres VIII eingesetzt werden das in DMF bei 65°C zu einer 25%igen Lösung zu bringen ist. XV läßt sich in DMF zu einer 33%igen Lösung bringen (3o).

Die nach 24 stündiger Polymerisation gewonnenen, glasklaren festen Produkte wurden nach Zerkleinern mit Dioxan und anschließend mit Aceton soxhlettiert, um Lösungsmittel und niedermolekulare, sowie nicht vernetzte Anteile auszuwaschen. Die Ausbeuten an vernetztem Harz betragen 95-97%. Nach dem Trocknen wurden die Harze im Mörser zerkleinert und anschließend gesiebt, die Fraktionen zwischen o.o5 und o.2 mm Korndurchmesser wurden für alle späteren Umsetzungen und Untersuchungen eingesetzt.

4.2. Aufarbeitung, Sulfalkylierung und Methylierung der Harze.

Das aus dem Monomeren VIII mit 1o% Vernetzer XII gewonnene Harz wurde nach der mit 2 n KOH vorgenommenen Entacetylierung in der damit erhaltenen K - Form analog dem von RAMLOW (35) angegebenen Verfahren sulfalkyliert. Durch Behandeln mit 2 n Salzsäure wurde

das Harz in die H-Form übergeführt. Aus der Analyse errechnet sich ein Sulfalkylierungsgrad von 93.4%: HARZ 2.

Das aus VIII und dem methylierten Vernetzer XIII gewonnene Harz wurde wie oben angegeben aufgearbeitet, jedoch nicht sulfalkyliert: HARZ 3. Die Überführung in die H-Form erfolgte wieder mit 2 n Salzsäure. Der methylierte Vernetzer XIII wurde verwandt um jeglichen Einfluß des Vernetzers auf die Chelatbildung der Monomereneinheiten zu unterbinden.

Die Methylierung des HARZES 3 am Stickstoff des Pyrazolringes geschah wie folgt: die Na-Form des HARZES 3 wird unter Rühren in Wasser mit einem Überschuß von Dimethylsulfat versetzt, nach 15 min schlägt die schwarze Farbe des Harzes nach hellrot um. Nach zwei Stunden wird abgesaugt und nach erneuter Überführung des Harzes in die Na-Form wird die Methylierung mit Dimethylsulfat noch zweimal wiederholt. Nach Absaugen wird durch Behandeln mit 2 n HCl das Harz vollständig in die H-Form übergeführt: HARZ 4. Aus der Analyse ergibt sich ein Methylierungsgrad von 75%, der jedoch wegen der Fehlergrenze der Analysenbestimmung außerordentlich ungenau ist. Wegen der raschen Methylierung am Monomeren mit Dimethylsulfat (2.2.4.) kann jedoch vermutet werden, daß die Methylierung nahezu quantitativ erfolgt, zumal die Sulfalkylierung unter den gleichen Bedingungen fast vollständig verläuft. Ein evtl. auftretender Anteil an O-Methylierung kann vernachlässigt werden, da schon bei der Methylierung des Monomeren dieser Anteil sehr klein war.

Aus der Quellungsmessung des HARZES 4 (abb.7) läßt sich dann allerdings eine vollständige Methylierung ablesen, da nicht methylierte Monomereneinheiten einen Quellungsanstieg bei pH 9 verursachen sollten, zumindest ist aber eine abgestufte Quellung, wenn auch geringer als im HARZ 3 zu erwarten, wenn die Methylierung nicht vollständig erfolgt.

Das Bereits von RAMLOW (35) dargestellte Harz aus XI mit dem 1.3-Divinylpyrazolonaphthochinon als Vernetzer (1o%) wurde in dieser Arbeit ein wenig abgewandelt dargestellt. Als Vernetzer wurde zu 5% 1.3.5.7-Tetravinylbispyrazolobenzochinon (XIV) verwendet. Das erhaltene HARZ 5 sollte dazu dienen, Einflüsse auf die Metallionenaufnahme des HARZES 3, die nicht auf Chelatbildung an den phenolischen Hydroxylgruppen zurückzuführen sind, abzuschätzen.

4.3. Quellung und Wassergehalt der Harze.

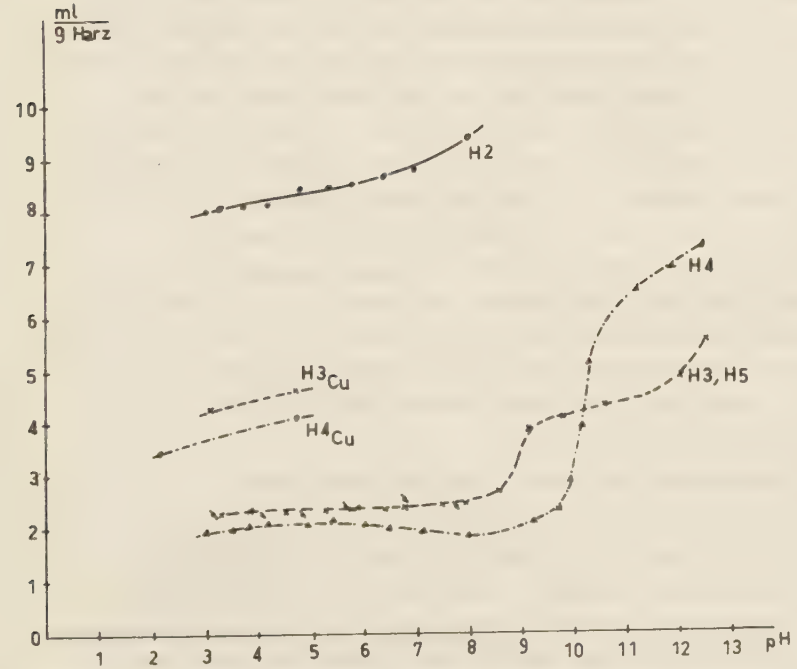


Abb. 7: Quellung der Harze in gepufferten Lösungen der Ionenstärke o.5 (Erl. im Text) H 5 nur bis pH 8 gemessen.

Die Quellung der Harze wurde im Bereich von pH3-8 in Phospatgepufferten Lösungen (45) bei konstanter Ionenstärke (I: o.5) gemessen. Die Gleichgewichtseinstellung zu jedem Meßpunkt erfolgte in 48 Stunden(Abb. 7). Die Quellungsmessung des HARZ 1 unterblieb, da die Eigenschaften dieses Harzes, insbesondere des hohen Vernetzergehaltes wegen, keine weiteren Untersuchungen rechtfertigten. Die Quellungsmessung des HARZES 3 erforderte von pH 8.5 an keinen Puffer mehr, da der Pyrazolring der Monomereneinheit selber als Puffer wirkt: deutlich ist zu erkennen, daß in dem pH-Bereich, in dem beim Monomeren die Neutralisation des Pyrazolwasserstoffs erfolgt (Abb. 3, Kurve A), eine auf das Doppelte erhöhte Quellung eintritt, der weitere Anstieg der Quellung nach pH 12 ist auf die Salzbildung der phenolischen Gruppen zurückzuführen. Gemessen wurde die Quellung in diesem Bereich durch schrittweise Zugabe von NaOH (o.1 n, mit NaCl auf Ionenstärke o.5 gebracht).

Das HARZ 4 zeigt im pH-Befeich von 3-8 eine dem HARZ 3 analoge Quellung, wie zu erwarten ist. Im Bereich oberhalb pH 8 ist eine Quellungsmessung am HARZ 4 nur in Boratgepufferter Lösung möglich, da durch die Methylierung das Harzeigene Puffersystem ausgeschaltet ist (46). Das starke Ansteigen der Quellung ab pH lo ist auf Salzbildung an den phenolischen Gruppen zurückzuführen, deren pK jetzt durch die Methylierung am Pyrazolring niedriger liegt als im HARZ 3.

Die außerordenlich starke Quellung des HARZES 2 ist auf die Hydrophilie der Sulfogruppe zurückzuführen.

Für die später zu erläuternde Untersuchung der Metallionenkapazität der Harze war es wichtig, die Quellung der Harze in Gegenwart von Me^{2+} zu messen. Das HARZ 3und 4 wurden in der Na-Form mit einer phosphatgepufferten Kupfersulfatlösung (Mc Illvain Puffer (45)) versetzt und die Quel-

lung nach Gleichgewichtseinstellung gemessen; es wurde soviel Cu^{2+} eingesetzt, wie der doppelten maximalen Kapazität des Harzes für Cu^{2+} entsprach. Diese Messungen sind ebenfalls in Abb. 7 aufgenommen. Es zeigte sich, daß das Volumen der metallbeladenen Harze größer ist als das der H-Form. Geht man von der sauren Form der HARZE 3 und 4 aus, so findet keine Volumenvergrößerung der Harze statt, da die Metallionenaufnahme der Harze in der sauren Form, wie später gezeigt wird (4.4.3.), außerordentlich langsam geht.

Da die die Harze zu den späteren Messungen in lufttrockenem Zustand eingesetzt werden, wurde der Wassergehalt der lufttrockenen Harze bestimmt, in dem die mit Wasser ausgewaschenen Harze vier Wochen an der Luft gehalten wurden. Die eingewogenen Harze wurden bis zur Gewichtskonstanz über P_2O_5 i. V. getrocknet (14o C) und aus der Differenz der Wägungen der Wassergehalt der lufttrockenen Harze berechnet (Tab. 3). Er liegt, wie zu erwarten, bei den sulfalkylierten Harzen höher, als bei denen, die keine stark hydrophilen Gruppen tragen.

	Wassergehalt
HARZ 1	16,4 %
HARZ 2	11,9 %
HARZ 3	9,8 %
HARZ 4	9,5 %
HARZ 5	8,o %

Tab. 3: Wassergehalt der luftrockenen Harze.

4.4. Die Kapazität der Harze gegenüber zweiwertigen Metallkationen.

4.4.1. Das Basenbindungsvermögen.

Das Basenbindungsvermögen der Harze wurde mit o.1 n

KOH in Gegenwart von KCl (o.5 mol/ltr.) durchgeführt. Diese hohe Ionenstärke wurde gewählt, um möglichst weitgehend die neutralisierbaren Protonen zu erfassen; werden die Harze allein mit o.1n KOH versetzt, bleibt das Basenbindungsvermögen zurück.

mÄq./g H	o.1n KOH	o.1n KOH I=1.o	Theor. zu erwarten	f. d.N-H od. SO_3H	f.d.OH bleibt
HARZ 2	3.83	5.47	7.15	2.35	3.12
HARZ 3	4.54	6.3o	1o.55	3.52	2.78
HARZ 4	3.38	4.86	6.6o	---	4.86
HARZ 5	2.74	4.o2	4.o1	4.o1	---

Tab. 4: Das Basenbindungsvermögen der Harze in Abhängigkeit von der Ionenstärke. Erl. s. Text.

Der bei den HARZEN 2-4 auftretende Unterschied zwischen dem theoretisch erwarteten Wert und dem tatsächlich gefundenen Basenbindungsvermögen ist bedingt durch den hohen pK-Wert der phenolischen Gruppen, wie bereits bei der Titration der Monomeren gezeigt wurde. Das Basenbindungsvermögen des HARZES 5 zeigt, daß der Pyrazolwasserstoff vollständig neutralisiert wurde, so darf geschlossen werden, daß dies beim HARZ 3 ebenso der Fall ist; die Sulfonsäure in HARZ 2 dürfte ebenso vollständig neutralisiert sein. In der letzten Spalte der Tab. 4 erscheint dann das durch die Hydroxylgruppen bedingte Basenbindungsvermögen.

Das höhere Basenbindungsvermögen der Hydroxylgruppen im HARZ 4 gegenüber denen in HARZ 3 verwundert nicht,

zeigt doch schon die Quellung beider Harze (Abb. 7), daß die Salzbildung an diesen Gruppen im HARZ 4 bereits bei pH 1o, im HARZ 3 hingegen erst bei pH 12 einsetzt. Weiter ist der Tabelle zu entnehmen, daß im HARZ 3 bei dem Überschuß von o.1 n KOH (pH 13) nur 38% der Hydroxylgruppen in der Monomereneinheit neutralisiert sind, im HARZ 4 hingegen 7o%.

Die Kapazität der Harze gegenüber Me^{2+} sollte nun aber über dieses Basenbindungsvermögen hinausgehen, da, wie bei der Monomerentitration gezeigt, die entsprechenden pK^{+}-Werte weit unter den pK-Werten der Monomeren liegen. Vorrausetzung allerdings ist, wie HERING (4) an den IDE-Harzen darlegt, daß die Energien, die bei der Chelatbildung freiwerden, die Deformationsernergie, die nötig ist, um Chelatbildung zwischen den Ankergruppen zweier benachbarter Ketten herbeizuführen, übersteigt. Dies ist, wie aus den Messungen hervorgeht, beim Cu^{2+} und beim Cd^{2+} der Fall.

4.4.2. Die Messung der Kationenkapazität.

Die Messung der Kapazität wurde nach dem von MANECKE und GROHMANN (47) angegebenen Verfahren vorgenommen. Genau abgewogene luftrockene Harzmengen wurden in einer verschließbaren Polyäthylenflasche mit loo ml einer o.ol m Metallsalzlösung, die mit o.2 m Kaliumbiphthalatlösung gepuffert war, versetzt. Bei der Wertung der Ergebnisse ist zu berücksichtigen, daß der Puffer selbst schwache chelatbildende Eigenschaften hat.

Nach bestimmten Zeiten wurden je lo ml Lösung entnommen und die noch in Lösung befindliche Metallionen-

menge mit o.ol m Titriplex III- Lösung titriert. Die Kapazitätsmessung wurde dann abgebrochen, wenn die beiden letzten Titrationen übereinstimmende Werte zeigten, d.h. keine weiteren Metallionen mehr vom Harz aufgenommen wurden.

In Abb. 8 ist die Abhängikeit der Kupferkapazität der HARZE 1 bis 4 vom pH aufgeführt. Nach MELLOR (58) neigt Kupfer am stärksten zur Komplexbildung.

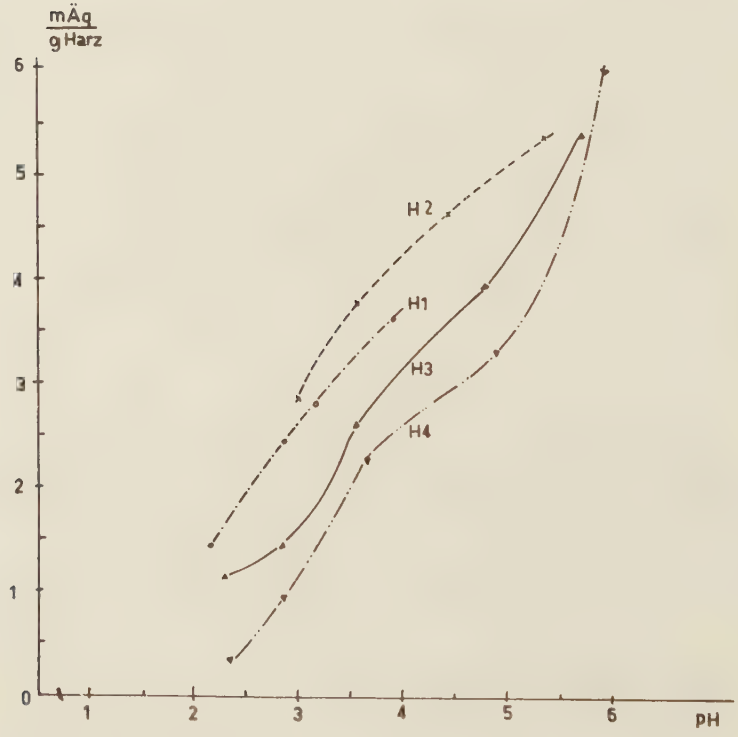


Abb. 8: Kupferkapazität der Harze in Abhängigkeit vom pH. HARZ 1 und 2 in der H-Form, HARZ 3 und 4 in der Na-Form eingesetzt.

Die HARZE 1 und 2 wurden in der H-Form eingesetzt, die eine genügend große Quellung zeigten, um in vertretbarer Zeit zu einer Gleichgewichtseinstellung der Me^{2+} - Verteilung zwischen Harz und Lösung zu gelangen. Die H-Form der Harze 3 und 4 führten auch nach 3o Tagen zu keinem Gleichgewicht und die aufgenommene Me^{2+}-Menge lag für das am besten aufgenommen Cu^{2+} unter o.15 mÄq/g im gemessenen pH-Bereich, so daß zur Kapazitätsbestimmung diese Harze in die Na-Form übergeführt wurden. Die Na-Form zeigte, wie aus der Quellungsmessung hervorgeht (Abb. 7), ein erheblich größeres Volumen als die saure Form. Da nun auch die metallbeladenen HARZE 3 und4 ein Volumen zeigten, das in der Größenordnung der Na-Form liegt, wird verständlich, daß die H-Form nur äußerst zögernd Metallkationen aufnimmt. Es müßte das Harzgerüst zur Aufnahme stark aufgeweitet werden; die Chelatisierung an der Oberfläche des Harzkorns durch die zweiwertigen Kationen bewirkt nun eine zusätzliche Vernetzung der Polymerketten, was die Quellung des Harzes behindert und die Diffusion weiterer Me^{2+} ins Innere des Korns verhindert.

Bei der erheblich stärker gequollenen Na-Form - hier kann durch die einwertigen Kationen keine zusätzliche Vernetzung eintreten - fällt diese Hinderung fort. Der Austausch der Na^{+}- Ionen gegen die Me^{2+}- Ionen erfolgt nun so rasch, daß eine Hydrolyse und damit ein erneutes Schrumpfen des Harzes,nicht erfolgt. Die IR-Spektren der metallbeladenen HARZE 3 und 4 zeigen die gleiche Lage der Carbonylbande, wie die der Monomerenchelate, so daß nam annehmen kann, daß hier die gleiche Chelatbindung wie in den Monomeren vorliegt.

Im Falle der HARZE 1 und 2 ist zusätzlich zum Austausch an den Hydroxylgruppen, die Bindung der Me^{2+} an die Sulfonsäuregruppen zu berücksichtigen. Trennversuche an Säulen aus HARZ 2 (4.5) und die Austauschkapazität des Harzes für weitere Me^{2+}-Ionen (Abb. 9) werden über den Einfluß dieses Austausches Auskunft geben.

Deutlich ist eine Verminderung der Kapazität durch den höheren Vernetzergehalt des HARZES 1 gegenüber HARZ 2 zu beobachten, daher wurden keine weiteren Kapazitätsversuche mit HARZ 1 durchgeführt.

Der Wendepunkt der Kapazitäskurven für HARZ 3 und 4, der auch im Falle anderer Kationen zu beobachten ist (Abb11), läßt sich evtl. damit erklären, daß zunächst pro Monomereinheit nur eine Ankergruppe reagiert und erst bei höherem pH auch die zweite Gruppe zur Chelatbildung herangezogen wird. Am Monomeren ist solch gestufte Aufnahme nicht zu beobachten (Abb. 4, 5 und 6). Hierfür wird in Abschnitt 4.4.4. eine weitere Erklärungsmöglichkeit diskutiert.

4.4.3. Die Metallkationenaufnahme am HARZ 2.

Am HARZ 2 sind die Kapazitäten für Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, und Mg^{2+} bestimmt worden (Abb. 9). Die Kupferkapazität ist der Übersicht wegen wieder mit aufgenommen worden. An den erhaltenen Kurven läßt sich deutlich der Einfluß der Sulfonsäuregruppe auf die Kapazität ablesen. Die Aufnahme von Ni^{2+}-,Zn^{2+}- und Mg^{2+}-Ionen im Bereich von pH 4 ist erheblich höher als die vergleichbaren Kapazitäten an den HARZEN 3 und 4 im gleichen pH-Bereich (Abb.lo,11). Es ist also anzunehmen, daß in diesem pH-Bereich im wesentlichen die Sulfonsäuregruppe austauscht.

Das Minimum bei pH 4.75 läßt sich dann mit der Konkurrenz der Aufnahme zweiwertiger Kationen mit der

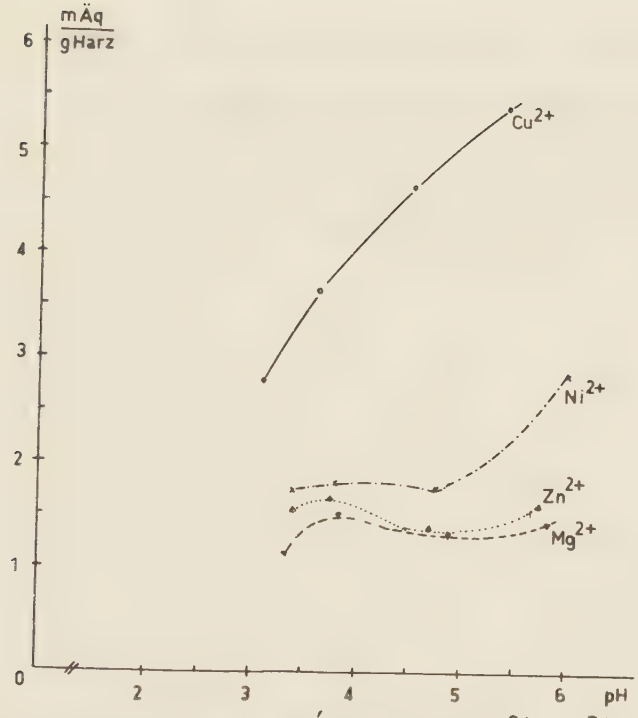


Abb. 9: Kapazität des HARZES 2 für Cu^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+} und Mg^{2+} in Abhängigkeit vom pH in o.2m Biphthalatpuffer. Me^{2+}-Ionenkonzentration: o.o1 m. Theoretische Maximalkapazität: 7.15 mÄq/g

der Kaliumionen aus dem Puffer erklären. Die Me^{2+}-Konzentration der Lösung ist je nach dem vom Harz aufgenommenen Anteil o.7-o.9·10^{-2}molar, die der Kaliumionen jedoch steigend o.2 molar, was der 2o-fachen Menge der zweiwertigen Kationen entspricht; ebenfalls von Einfluß könnte die Chelatisierung der Me^{2+} durch das Biphthalat sein.

Der Anstieg der Kurven ist dann auf die Chelatbindung der Me^{2+}-Ionen mit den phenolischen Ankergruppen zurückzuführen.

4.4.4. Der Austausch zweiwertiger Kationen an HARZ 3 und 4.

Mit der gleichen Methode wurde die Austauschkapazität der HARZE 3 und 4 bestimmt. Beim HARZ 3 (Abb. 1o) wurde zusätzlich zu den auch vorher untersuchten Ionen noch Cd^{2+}, beim HARZ 4 (Abb. 11) noch Cd^{2+}, Co^{2+}, Sn^{2+} und Ca^{2+} herangezogen.

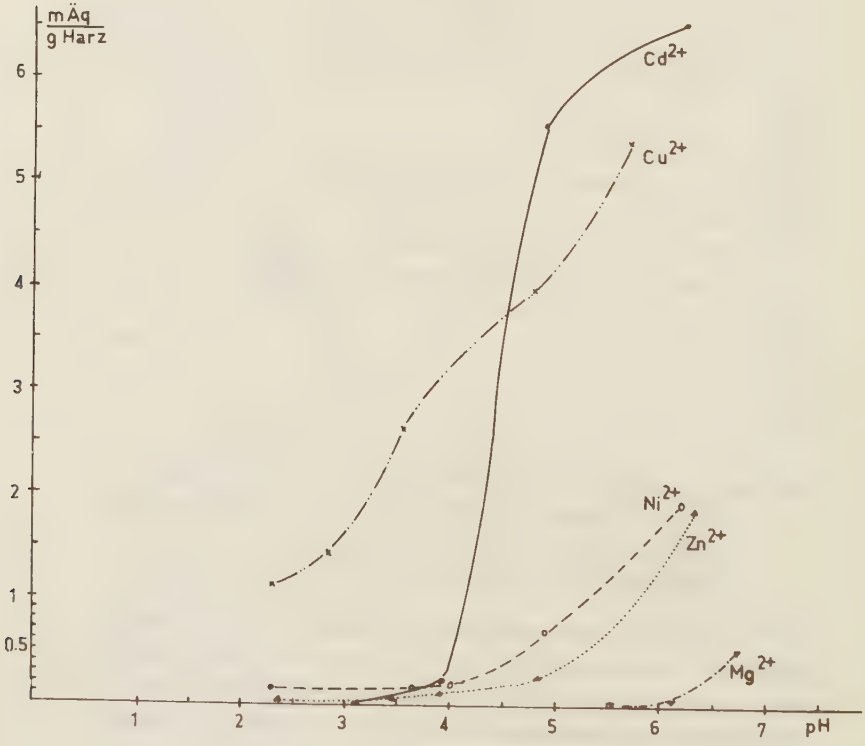


Abb. 1o: Kapazität von HARZ 3 (eingesetzt in der Na-Form) für zweiwertige Kationen. o.2m Biphthalatpuffer. Me^{2+}-Ionenkonzentration: o.o1 mol/ltr. Maximale theoretische Kapazität: 7.o3 mÄq/g.

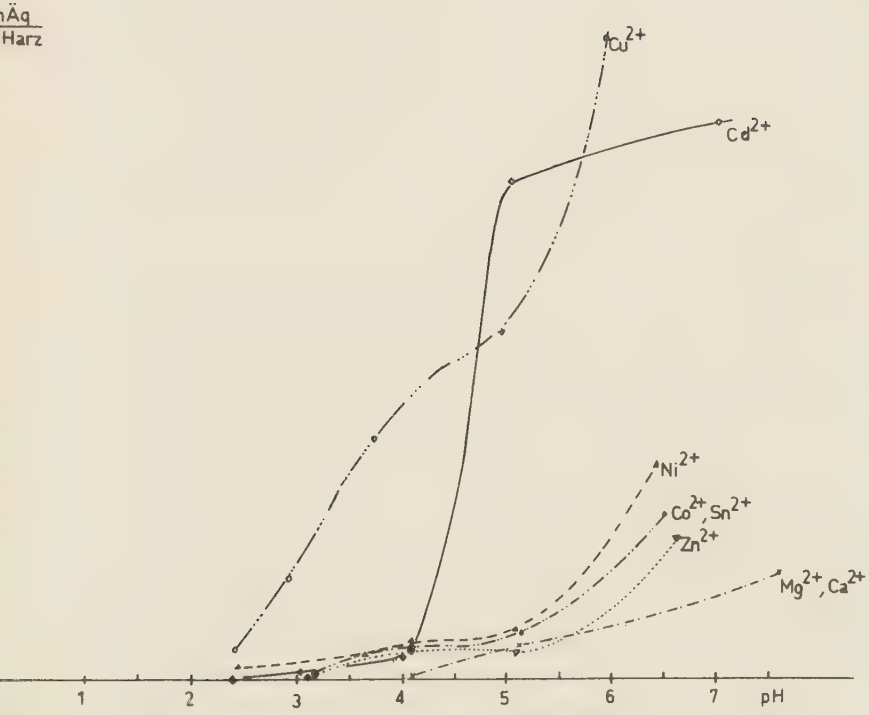


Abb. 11: Kapazität von HARZ 4 (eingesetzt in der Na-Form) für zweiwertige Kationen. o.2m Biphthalatpuffer. Me^{2+} o.o1 mol/ltr. Theor. Maximalkapazität: 6.6o mÄq/g. Die Kupferaufnahmekurven wurden in beiden Fällen wieder mit eingezeichnet.

Es zeigt sich, daß prinzipielle Unterschiede im Ionenaufnahmevermögen für beide Harze nicht bestehen. HARZ 4 zeigt eine etwas geringere Kapazität für jeweils das gleiche Kation, was daher rührt, daß auf Grund des etwas höheren Molekulargewichtes der Monomereneinheit

eine etwas geringere Kapazität pro Gramm Harz resultiert. Die maximale theoretische Aufnahmekapazität beträgt beim HARZ 4 6.6o mÄq/g im HARZ 3 7.o2 mÄq/g Harz, wenn die vorhandenen Ankergruppen voll zur Chelatisierung zu einem 1:1-Komplex herangezogen werden. Im gemessenen pH-Bereich erreicht nur das Cd^{2+}-Ion nahezu maximale Kapazität, die bei HARZ 3 zu 87%, im HARZ 4 zu 8o% erreicht wurde. Die anderen Ionen zeigen mit Ausnahme von Cu^{2+} eine weit geringere Aufnahme.

Es kann nicht völlig ausgeschlossen werden, daß die Cu^{2+}-Aufnahme oberhalb von pH 5 teilweise auch auf andere Weise erfolgt, als durch Chelatbindung an den Ankergruppen, da das HARZ 5 (eingesetzt inder Na-Form) oberhalb pH 5.5 ebenfalls Cu^{2+}-Ionen aufnimmt, was von seiner Struktur und der Titration des Monomeren XI her nicht zu erwarten war (Abschn. 3.2.) und zwar 2.7 mÄq/g bei pH 6.45, für Zn^{2+} 2.o mÄq/g bei pH 6.8. Unter pH 5.5 nimmt HARZ 5 keine Cu^{2+}- oder Zn^{2+}-Ionen auf. Es ist möglich, daß bedingt durch den hohen pH im Innern der Harzkörner (Na-Form) zum Teil Metallhydroxydniederschläge auftreten, sie lassen sich allerdings nicht nachweisen, da die IR-Spektren der bei pH 5.5-6 beladenen Harze die für die Chelatbildung charakteristischen Banden bei 156o cm^{-1} für die Carbonylgruppe zeigen. Es darf angenommen werden, daß die Diffusion der Kationen in das Harzkorn nicht als Biphthalatkomplex erfolgt, da dessen Volumen einer schnellen Diffusion und damit Aufnahme im Wege steht; somit $Cu(OH)_2$ im Harzkorn abgeschieden werden kann.

Der Wendepunkt der Cu^{2+}-Kurve bei pH 5 könnte bedeuten, daß bei dieser Aufnahme die Kapazität des Harzes für Cu^{2+}-Ionen erreicht ist. Die Aufnahme, die darüber liegt z. T. wenigstens auf Hydroxydfällung im Innern des Korns zurück-

geführt werden kann. Im Falle des Cd^{2+} dürfte ein Hydroxydniederschlag nicht auftreten, da der pH der Hydoxyausfällung über pH 7.5 liegt.

Die H-Formen der HARZE 3,4 und 5 nehmen im untersuchten pH-Bereich praktisch keine Kationen auf, wie bereits in Abschnitt 4.4.2. erläutert.

Überraschend ist die hohe Kapazität der HARZE 3 und4 für Cd^{2+}-Ionen. Die Größe des Ionenradius dürfte keine Rolle spielen, da die ebenfalls in die Untersuchung mit einbezogenen Ionen Ca^{2+} und Sn^{2+} bei Sechserkoordination einen dem Cd^{2+} vergleichbaren Ionenradius besitzen (59) (Cd^{2+}: o.97Å, Ca^{2+}: o.99Å, Sn^{2+}: o.93Å), auch hat das ebenfalls stark aufgenommene Cu^{2+}einen Ionenradius von o.72 Å. Eine Korrelation zwischen Ionenradius und Aufnahme ist also nicht feststellbar.

Zu einem Teil läßt sich die hohe Cadmiumkapazität mit der geringen Bestandigkeit des in Lösung befindlichen Biphthalatkomplexes begründen (pK: 1.5 (48)). Die pK-Werte für den Nickel-und Kupfer-Biphthalatkomplex betragen 3.95 bzw. 3.55, der Cobalt-Komplex hingegen hat einen pK von 1.81 (49). Wäre der Effekt der hohen Cadmiumkapazität allein auf die geringe Stabilität dieses Komplexes zurückzuführen, müßte z.B. Co^{2+} ebenfalls stärker aufgenommen werden, dies aber ist nicht der Fall.

Ein theoretischer Verteilungskoeffizient α, wie ihn HERING (4) für Gleichgewichte zwischen der Komplexbildung in der Lösung und dem Chelatharz einführte, ist hier nur unter großer Unsicherheit anzugeben. Einmal lassen sich die Verhältnisse am Monomeren nur ungenau auf die des Harzes übertragen, zum zweiten ist die Stablität der Monomerenchelate, die zur Berechnung von α notwendig sind, aus bereits erörterten Gründen nur abzuschätzen.

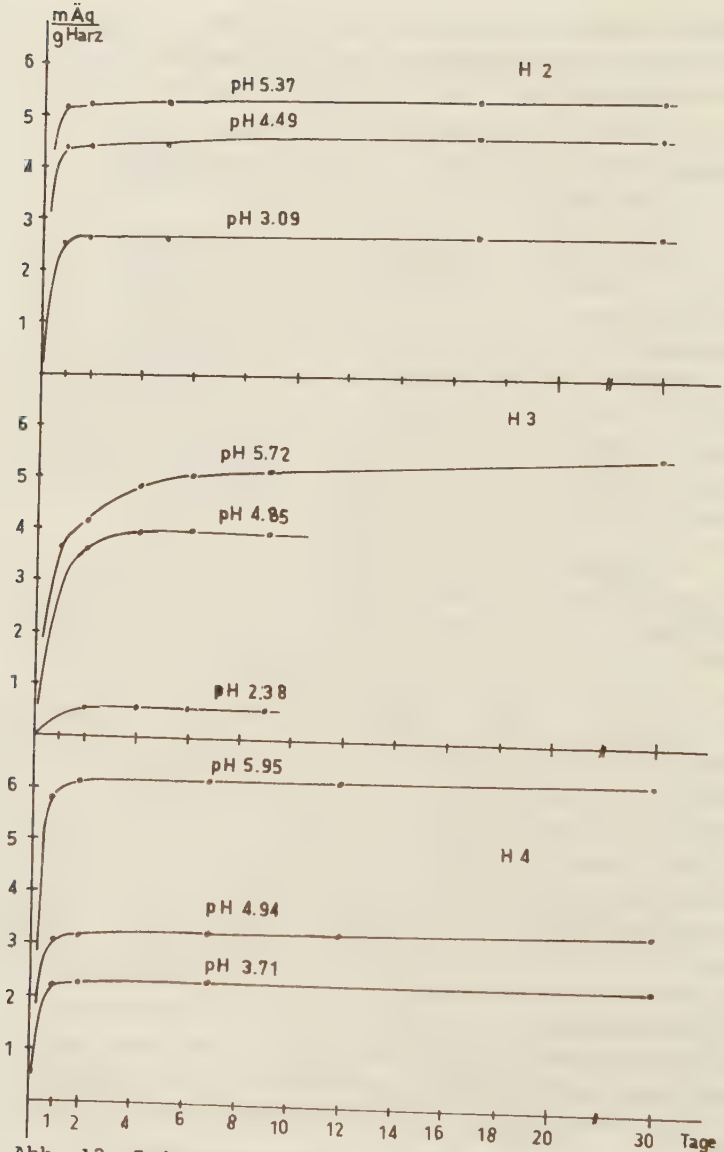


Abb. 12: Zeitabhängikeit der Cu^{2+}-Aufnahme bei versch. pH der HARZE 2, 3, und 4.

Eine befriedigende Erkärung für die zwischen pH 4 und 5 sprunghaft auftretende Cadmiumkapazität der Harze kann nicht gegeben werden. Die Kapazitäten der anderen untersuchten Ionen bleiben demgegenüber stark zurück. Sieht man von den nicht ganz durchsichtigen Verhältnissen der Kupferaufnahme ab, so kann eine starke Selektivität der HARZE 3 und 4 für Cd^{2+}-Ionen festgestellt werden.

4.4.5. Die Zeitabhängigkeit der Me^{2+}-Ionenaufnahme der untersuchten Harze.

Die Kationenaufnahme erfolgt verhältnismäßig schnell. Mit Ausnahme der Cu^{2+}-Ionen ist bei allen untersuchten Ionen im gesamten pH-Bereich die die für dies Ion maximale Kapazität bereits nach 24 Stunden erreicht (Abb. 12). Im HARZ 2 und 4 sind auch beim Cu^{2+} nach einem Tag rund 95% der Gesamtmenge aufgenommen, lediglich beim HARZ 3 erfolgt die Cu^{2+}-Aufnahme etwas langsamer, was mit der leichteren Hydrolisierbarkeit der phenolischen Natriumsalze erklärt werden kann, weil nach teilweiser Hydrolyse und somit Überführung in die H-Form, die weitere Aufnahme, wie erläutert, äußerst langsam vonstatten geht.

4.5. Verwendung der Harze zur Säulenchromatographie.

Trennversuche von Metallkationen an einer 18 cm langen Säule, deren innerer Durchmesser 7 mm betrug, wurden mit den HARZEN 2, 3 und 4 durchgeführt, die Ergebnisse sind in Tab. 5 wiedergegeben.

Auf die Säule mit HARZ 2 wurden die Me^{2+}-Ionen als Sulfate aufgebracht. Nach dem Auftragen wurde mit dem jeweiligen Puffer bis zum Gleichgewicht gewaschen. Bei den angewandten pH 4.o und 5.5 fand noch keine Wanderung der Ionen statt, erkennbar an der tiefdunklen Färbung der

Harz Nr.	Ion je o.o1 mMol aufgetragen	Ionen gem. o.o5m Mol	Eluierungsmittel	Eluierungs-geschw ml/Std	Gesamtm. d. Ions in Frak. 3.2ml/Fr.	Konz. an KCl im Eluat	ursprügl. Gleichgew. pH der Säule	Dek ple run pH
	Zn^{2+}		$1nH_2SO_4$	1o	7-16	o.5	5.5	
	Ni^{2+}		"	1o	9-13	"	"	
	Cd^{2+}		"	1o	1o-16	"	"	
	Cu^{2+}		"	1o	1o-13	"	"	
	Fe^{3+}		"	1o	13-2o	"	"	
	Al^{3+}		"	1o	17-25	"	"	
						"	"	
2	Zn^{2+}		$o.1nH_2SO_4$	1o	295-34o	"	"	
	Ni^{2+}		"	1o	29o-348	"	"	
H-Form	Cd^{2+}		"	1o	3oo-38o	"	"	
	Cu^{2+}		"	1o	328-37o	"	"	
	Fe^{3+} / Al^{3+}		"	1o	läuft nicht	"	"	
	Ni^{2+}		$1nH_2SO_4$	6	2-4	1.5	4.o	
	Cu^{2+}		"	6	4-12	"	"	
	Cd^{2+}		"	6	2-4	"	"	
	Ni^{2+}		$o.5HClO_4$	1o	3-4	o.5	5.5	
	Zn^{2+}		"	1o	3-4	"	"	
	Cu^{2+}		"	1o	4-6	"	"	
3 Na-Form		Cu^{2+}	o.o1n HCl	4	1.1 ml Fr. Ni^{2+}: 135-167 Cu^{2+}: 161-175	o.5	5.31-5.5o	2.3 2.1
4 Na-Form		Ni^{2+}	o.o1n HCl ab Fr. 14o: o.1 n HCl	4	47-98 b.Fr14o kein Me 154-168	o.5	"	2.87 o.93

Tab. 5: Säulenchromatographie mit den HARZEN 2, 3 und 4 als Träger.

beladenen Zone. Die Elution der Einzelionen mit den in Tab.5 aufgeführten Säuren ließ im wesentlichen einen Austausch an der Sulfonsäuregruppe erkennen.

Unter den zweiwertigen Kationen ist kein wesentlicher Unterschied der Laufzeiten zu beobachten, während die dreiwertigen Kationen Fe^{3+} und Al^{3+} stärker zurückgehalten werden; dies ist das Austauschverhalten eines unspezifischen, nicht chelatbildenden Kationenaustauschers. Auch eine Erhöhung der Ionenstärke (1.5 Mol KCl/Ltr.) ändert das Austauschverhalten nicht wesentlich, doch ist an der etwas langsameren und gestreckten Eluation des Cu^{2+}-Ions bei dieser Ionenstärke zu erkennen, daß hier bereits die Hydroxylgruppen am Austausch beteiligt sind. Somit erübrigten sich Trennungsversuche von Ionengemischen an HARZ 2.

Bei den nicht sulfalkylierten HARZEN 3 und 4 sollte nach den Ergebnissen der Kapazitätsbestimmung eine Trennung von Ionengemischen möglich sein. Es wurden nur je eine orie ierende Trennung von Cu^{2+} und Ni^{2+} durchgeführt (Tab. 5). Das Spülen der in der Na-Form in die Säule eingebrachten Harze konnte nicht bis zur Gleichgewichtseinstellung vorgenommen werden, da der pH der zum Durchspülen der Säule verwendeten Biphthalatpuffer eine langsame Hydrolyse der Harze bewirkte. Es kommt darauf an, die Säule in der stark gequollenen Na-Form zu halten. Die Quellung darf bis zur völligen Elution der letzten Ionen nicht stark absinken, da sonst ein Austausch und damit die Trennung praktischnnicht mehr möglich ist.

Die im Elu tionsmittel im hohen Überschuß vorhandenen Cl^--Ionen (Ionenstärke mit KCl eingestellt) bewirken, daß die Me^{2+} ausschließlich als negativ geladene Chlorokomplexe vorliegen (4).

Das HARZ 4 erwies sich unter den in der Tab. 5 angegebenen Bedingungen als annähernd quellungskonstant, es zeigte während der Dauer der Eluation nicht mehr als 10% Abnahme der Quellung, während das HARZ 3 beim Eluieren mit o.o1n HCl vor dem Austreten des zuerst erscheinenden Ni^{2+}-Ions bereits um 30% geschrumpft war, so ist es verständlich, daß keine exakte Trennung des Gemisches stattfandt.

Am HARZ 4 hingegen wurde durch o.o1n HCl allein das Ni^{2+} eluiert, Cu^{2+} läßt sich erst mit o.1n HCl auswaschen. Die Dekomplexierungs-pH, die in den das ensprechende Me^{2+}-Ion enthaltenden Fraktionen gemessen werden, liegen im HARZ 4 weit auseinander (4); ein großer Abstand der DpH aber bedeutet gute Trennung (4).

Somit zeigt sich, daß das HARZ 4 von der Quellung, der Kapazität und der Trennfähigkeit her als chelatbildender Ionenaustauscher für chromatographische Trennungen gut geeignet ist. Derart gute Trennleistungen wurden bei den von HERING (4) entwickelten IDE-Harzen nur unter Verwendung eines Chelatbildners als Elutionsmittel erreicht; auch diese Harze wurden in der Alkali-Form eingesetzt.

Das folgende Kapitel wird eine Möglichkeit aufzeigen, die chelatbildenden Eigenschaften des besprochenen Systems noch besser auszunutzen.

5. Polymerisation auf Kieselgel.

Über die Polymerisation von auf indifferenten Oberflächen adsorbierten Vinylmonomeren ist mehrfach berichtet worden (51). Ebenso über Pfropfpolymerisation auf vinyliertem Kieselgel (52).

Durch die Verteilung des Harzes in einer dünnen Schicht

auf der Oberfläche von Kieselgel sollten die erwarteten Eigenschaften des Harzes stark verbessert werden. Der Austausch und die Trennung von Kationen auf reinem Kieselgel, die nur mit Komplexbildnern als Eluationsmittel gelingt und von SEILER und Mitarb. (6o) untersucht wurde, darf vernachlässigt werden, wenn man voraussetzt, daß durch die stattfindende Adsorbtion der zu polymerisierenden Monomeren die aktiven Stellen der Kieselgeloberfläche blockiert sind. Eine geringe Schichtdicke des auf Kieselgel polymerisierten Harzes sollte die Austauschgeschwindigkeit stark erhöhen und nur geringe Quellungsdifferenzen bei verschiedenen pH zeigen.

Nun wird das 3-Vinyl-5.8-diacetoxy-1H-benz f indazolchinon(4.9)(VIII) in wenig polaren Lösungsmitteln, wie Benzol, sehr fest auf Kieselgel adsorbiert, wahrscheinlich mit dem wasserstoffbrückenbildenden Pyrazol-H.

Es wurden nun VIII und Kieselgel (Korndurchmesser o.o5-o.2 mm) im Gewichtsverhältnis 1:1o gemischt und mit 1o Mol% Vernetzer XIII, bezogen auf die eingesetzte Menge von VIII, sowie o.5 Gew.% ABN versetzt, in Aceton aufgenommen und das Aceton langsam an der Luft verdampft; damerisierenden Comonomeren umgeben. In einem Bombenrohr wurde mit der gleichen Gewichtsmenge Benzol versetzt, Sauerstoff entfernt und polymerisiert. Die Harzkörner hafteten nach der Polymerisation nicht aneinander. Die anschließende Behandlung mit DMF brachte den Beweis, daß tatsächlich eine Polymerenschicht die KG-Körner umgab, denn es wurden nur sehr wenig nicht polymerisierte Anteile ausgewaschen, während das Monomere unter diesen Bedingungen restlos abgelöst wird.

Die Entacetylierung der Polymerenschicht erfolgte wieder mit 2n Alkali, es zeigte sich ein etwas stärkerer

Abbau als an den HARZEN 3 und 4. Die Analyse ergab, daß 7.5 Gew.% des entstandenen Produktes organischer Natur war (das Verhältnis der C- H- und N-Werte zueinander stimmte nicht, was bei den kleinen Absolutgrößen und der schweren Verbrennbarkeit nicht verwundert). Das bedeutet, daß ca. 75% des eingesetzten Monomeren VIII auf dem Kieselgel polymerisiert gefunden wurde.

Eine Bestimmung der Kapazität dieses Produktes in der H-Form (!) ergab für Cu^{2+}-Ionen beim pH 5.8 und Biphthalatpuffer (o.2 m) o.3 mÄq/g, das entspricht 3.7 mÄq/g des wirksamen aufpolymerisierten Anteils. Die volle Kapazität war bereits nach vier Stunden erreicht, 5o% nach 2o Minuten. Eine Weiterentwicklung dieser Methode wird sicherlich noch bessere Ergebnisse erbringen, doch ist auch hier schon der Vorteil gegenüber den HARZEN 3 und 4, die in dieser Arbeit ausführlich untersucht wurden, zu sehen.

EXPERIMENTELLER TEIL.

Die Schmelzpunkte wurden im Kupferblock bestimmt und sind unkorrigiert. Die IR-Spektren sind auf einem Perkin-Elmar-237, der mit einem Polystyrolfilm geeicht war, als KBr-Preßlinge aufgenommen; die NMR-Spektren auf einem VARIAN-A6o mit TMS als innerem Standart. Massenspektren wurden mit dem AEI-Gerät MS 9 hergestellt.

1.1. Naphthazarin (IV) und Naphthazarindiazetat (III).

a.) Das von der Fa. Bayer AG, Leverkusen, überlassene Rohnaphthazarin wurde in Ansätzen von je 5og aus einem 25oml-Kolben in einen Luftkühler von 4o cm Länge, an den sich eine mit flüssiger Luft gekühlte Kühlfalle anschloß, sublimiert. Die Heizung erfolgte durch ein Isopad Heizstufe 7. Ausbeute: 8 g.

Das noch nicht reine Naphthazarin wird gleich in das entsprechende Diacetat übergeführt: Rückflußkochen mit dem 1o-fachen Überschuß an Acetanhydrid. Nach dem Abkühlen kristallisiert das Naphthazarindiacetat aus. Umkristallisiert aus $CHCl_3$.

F: 192-3C Lit. (24) Ausbeute: 83%

b.) In einem 1ooml-Zweihalskolben, der mit einer Gaszuleitung und Trockenrohr versehen ist, werden auf einem Magnetrührer im Glyzerinbad, 3o ml 7,5%iges Oleum und 5.4 g B_2O_3 auf 12o°C erhitzt. Unter N_2-Spühlung wird solange gerührt, bis die Borsäure in Lösung gegangen ist. In einer Zugabe wird 1 g (4.58 mMol) 2.5-Dimethoxybenzoylacrylsäure, dargestellt nach (25), zugegeben und noch 15 min gerührt. Nach Abkühlen auf Zimmertem-

peratur wird in 3oo g Eis aufgenommen und dreimal mit je looml Benzol extrahiert. Die organische Phase wird mit H_2O gewaschen. Nach Abziehen des Lösungsmittels hinterbleibt reines Naphthazarin.

F: 276-8o (Subl.) Ausbeute: 14omg 15%

c.) Darstellung nach (26 a, b, 27).

44 g CrO_3 werden in 2oo ml 8o%igem Eisessig gelöst und auf o°C gekühlt und stark gerührt, dazu eine Mischung von 1.4-Diacetoxy-5.8-dihydronaphthalin, dargestellt nach (61), 24 g in 2oo ml Eisessig gegeben. Unter weiterer Kühlung auf O C wird 5 Std. gerührt und dann über Nacht bei Raumtemperatur stehen gelassen. Die Mischung in 2 Ltr. Eiswasser einfließen lassen und noch drei Stunden rühren. Der Niederschlag (6.6g) wird abgesaugt und aus Eisessig umkristallisiert.

Ausbeute an III: 3.o g (27)

und: 3.6 g Gemisch aus III und 1.4-Diacetoxynaphthalin, das nicht zu trennen ist. F: 174-4.5 °C (27).

1.2 Juglon. (V).

Die Darstellung des Juglon erfolgte nach (29) durch einbringen von 5o g mit Wasser angeteigtem 1.5-Dihydroxynaphthalin in ein Gemisch von 24o g Na_2CrO_4, 34o g H_2SO_4 und 34oo ml Wasser. Die Temperatur darf nicht über 1o°C steigen (Kühlen mit Eis). Es wird über Nacht stehen gelassen, nach dem Absaugen und Trocknen wird das Rohprodukt einmal aus Ligroin umkristallisiert.

Ausbeute: 5.8 g (16%)

1.3 Vinyldiazomethan. (II)

a.) N-Nitroso-N-allylaminoisobutylmethylketon (I). nach (53).

Unter Eiskühlung werden zu 15o,8 ml Allylamin in196 ml Wasser in einem 2-Liter Dreihalskolben,mit Rührer und Termometer, 224 ml Mesityloxyd so langsam zugetropft, daß die Temperatur unter 2o°C bleibt (3o min). Danach wird noch 3o min bei Raumtemp. gerührt. Nun unter Eis/NaCl - Kühlung 124,4 ml Eisessig zugetropft, wobei man die Temp. nicht über 7-8° C ansteigen läßt. Zur schwach sauren Lösung läßt man ohne weitere Kühlung allmählich eine Lösung von 352 g $NaNO_2$ in 448 ml Wasser zufließen und gibt zu der nunmehr gelben Lösung nochmals 168 ml Eisessig, wobei man die Temp. nicht über 35° C ansteigen läßt. Danach wird ohne weitere Kühlung noch 4 Std. zur Vervollständigung der Reaktion weiter gerührt. Die Nitrosoverbindung I scheidet sich als braune Schicht ab. Man nimmt in Äther auf, schüttelt die wäßrige Phase mit NaCl und äthert nochmals aus. Die vereinigten ätherischen Phasen werden mit 2mal 3% Essigsäure, dann 2mal mit 1oo ml 2 n Sodalösung und danach mit Wasser aus, es muß darauf geachtet werden, daß keine Essigsäure mehr vorhanden ist, da sonst die VDM-Ausbeuten zurückbleiben. Nach dem Trocknen mit $CaCl_2$ wird der Äther vorsichtig, zum Schluß i. V. bei einer Badtemp. von <5o°C abgedampft. Der Rückstand ist zur weiteren Verarbeitung genügend rein.
Ausbeute: 122 g 78%

b.) Vinyldiazomethan (II).
Nach (2o), abgewandelt nach (21).
Als Reaktionsgefäß dient ein 25o ml-Dreihalskolben, der in einem thermostatisierten Glycerinbad mit einem Magnetrührer geheitzt wird. Der Kolben ist in der Mitte mit einem kalibrierten Tropftrichter versehen (etwa 12o ml), dessen Austropfrohr soweit verlängert ist, daß das Ende bis kurz über die Flüssigkeitsoberfläche des mit 6o-7o ml beschickten Dreihalskolbens reicht. Im Kolben befindet

sich ein Magnetstab zu Rühren. Vom Kolben aus führt eine Vigreuxkolonne mit Destillieraufsatz zu einem Kühler. Dieser ist über eine Polyäthylenverbindung mit einem Waschflaschenaufsatz verbunden, dessen Einleitungsrohr bis zum Boden eines 1 Liter-Dreihalskolbens reicht. Das Ausleitende des Kobens ist mit einem KOH-Trockenrohr verbunden. Der 1 Liter-Koben wird mit einem Dewar mit MeOH/CO_2 gekühlt.

Nach Durchspülen der Apperatur mit N_2 wird das noch leere Reaktionsgefäß durch Heben des Glycerinbades, das mit einem Kontaktthermometer auf 7o° C gehalten wird, erwärmt. Man füllt nun den Tropftrichter mit ca. 12o ml einer Lösung von 46,3g (o,25 mol) in 465 ml Äther und 46 ml trockenem Isobutanol. Darauf gibt man durch die seitliche Öffnung des Dreihalskobens eine Mischung von 5o ml einer 1%igen Lösung von Natriumisobutylat in Isobutanol mit 25 ml Äther und rührt. Nach etwa 3o sec. wird die im Tropftrichter befindliche Lösung zügig zugetropft (Es werden weitere 6o ml Lösung in den Tropftrichter gefüllt, wenn dieser fast leer ist), insgesamt 18o ml Lösung in 2o-25 min. Danach werden noch 2o ml Äther durch den Tropftrichter nach und nach zugegeben, bis das Destillat fast farblos ist.

Dann wird rasch der Dreihalskoben gegen einen frischen ausgetauscht und die gesamte obige Reaktion wird wiederholt, insgesamt wird sie dreimal durchgeführt. In der Vorlage befinden sich etwa 5oo ml ätherische Vinyldiazomethanlösung.

Ausbeute: o,o48 Mol 18%

Die Ausbeutebestimmung erfolgt nach (54), doch wird statt 4-Nitrobenzoesäure die Dinitrobenzoesäure verwandt.

c.) Vinyldiazomethan abgewandelt nach (23).

In einem 2 Liter-Dreihalskolben, der mit Rührer Thermometer und Tropftrichter versehen ist, werden 5oo ml 3 n methanolische NaOH, 2oo ml Cyclohexen und 6oo ml Ligroin gegeben. Unter Lichtabschluß und kräftiger Eis/NaCl-Kühlung werden 93 g (o.5 mol) Nitrosoverbindung I vermischt mit 5o ml Methanol so langsam zugetropft, daß die Temp. unter 4° C blieb (ca. 1.5 Std.). Dann noch vier Stunden unter Kühlung weiter rühren.

In einem Scheidetrichter werden die Cyclohexen/Ligroinphase und die methanolische getrennt. Letztere wird mit insgesamt 6oo ml Ligroin 6mal ausgeschüttelt. Die vereinigten Lösungen des VDM in Ligroin/Cyclohexen werden mit kalter verdünnter NaOH gewaschen (2mal 2oo ml), danach mit 3mal 2oo ml Eiswasser und getrocknet mit Na_2SO_4. Die Ausbeutebestimmung erfolgt wie oben beschrieben.
Ausbeute: o,17 mol 35%

2. Umsetzungen von VDM mit Chinonen.

2.1. Allgemeine Verfahrensvorschrift.

Analog (33), (35).
2.5 mMol des betreffenden Chinons werden in 11o ml Äther oder $CHCl_3$ in einem 1 Liter-Kolben gelöst und mit Eis/NaCl auf -1o°C gekühlt. Unter Rühren werden 4 mMol Vinyldiazomethan in Ligroin/Cyclohexen hinzugegeben. Nach kurzer Zeit fällt das Additionsprodukt aus. Man rührt ca. eine Std. bei -5°C und versetzt dann unter starkem Rühren mit 4o ml Fe^{3+}-Lösung (75 g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ in 6oo ml Wasser). Es wird noch 3o min weiter gerührt, dann abgesaugt und der Niederschlag zur Zerstörung evtl. gebildeter Eisenkomplexe mit 1 n HCl gewaschen, danach mit eiskaltem Methanol,getrocknet im Exikator und umkristallisiert.

2.2. 3-Vinyl-5.8-diacetoxy-4.9-dihydro-1H-benz[f]indazolchinon (4.9) (VIII).

5.48 g III gelöst in 15o ml $CHCl_3$.
Umkristallisiert aus Methanol.
F: 2o5-14°C (3o) Ausbeute: 7o%

2.2.1. Verseifen von VIII zum 3-Vinyl-4.9-dihydro-5.8-dihydroxy-1H-benz[f]indazolchinon (4.9) (IX).

nach (3o). Durch Verseifen von III mit 2 n KOH, ansäuern mit HCl und ausschütteln mit Benzol. Nach dem Abdampfen des Benzols wird aus wenig Eisessig/Wasser umkristallisiert.
F: 256-6o°C (Zers.) (3o) Ausbeute: 8o%

2.3. 3-Vinyl-5(8)-hydroxy-4.9-dihydro-1H-benz[f]indazolchinon (4.9) (X).

4.57 g Juglon, gelöst in 15o ml Äther.
Umkristallisiert aus Äthanol, evtl. unter Zusatz von wenig Aktivkohle.
F: 226-3o°C (Zers.) Ausbeute: 2,34 g 39%
Analyse: $C_{13}H_8N_2O_3$ (24o.21)

	C	H	N	MG
ber.	65.oo	3.36	11.66	24o.21
gef.	65.31	3.58	11.81	252

Das Produkt ist dünnschichtchromatisch einheitlich.

2.4. Bis-vinylpyrazolobenzochinon (XII), 1.5-Dimethyl-bipyrazolobenzochinon (XIII), 1.3.5.7-Tetravinyl-pyrazolobenzochinon (XIV) und 3-Vinyl-4.9-dihydro-1H-benz[f]indazolchinon (4.9)(XI).

Dargestellt nach (35).
Die Isolierung des reinen XIII erfolgte durch Aufnehmen des Isomerengemisches in Benzol und Filtration über eine

Kieselgelgefüllte Fritte. Im Filtrat befindet sich das reine XIII.

3.1. 3-Vinyl-1.5.8-Triacetyl-4.9-dihydro-benz[f]indazol-chinon (4.9) (XV).

3.4 g (1o mMol) VIII werden in 2o ml Aceanhydrid auf 4o°C erwärmt und mit einigen Tropfen konz. H_2SO_4 versetzt. Der Niederschlag löst sich auf. Nach Abkühlen der Lösung wird diese in 2oo ml Wasser gegeben und solange gerührt, bis sich das Anfangs ölig abgeschiedene Produkt zu einem gelben Niederschlag gewandelt hatte.Nach dem Absaugen und Trocknen wird zweimal aus n-Butanol umkristallisiert.
F: 196-7°C (3o) Ausbeute: 8o%
reines N_1-Isomeres
Das N_2-Isomere entsteht in geringer Menge, es kann unrein durch präparative DC an 2mm starken Kieselgelplatten isoliert werden (Benzol/Aceton 1o:1,5). Es bildet die weiter laufende Zone.
F: 193°C (Zers.)

3.2. Methylierung von VIII zum 1(2)-Methyl-3-Vinyl-5.8-diacetoxy-4.9-dihydro-benz[f]indazolchinon (4.9).
N_1-Methyl: XVI
N_2-Methyl: XVII

1.7 g VIII (5 mMol) werden in einem 1oo ml-Kolben mit Trockenrohr unter gelindem Erwärmen in 3o ml absolutem Dioxan gelöst und o.74 ml (1omMol) Triäthylamin, sowie o.96 ml (1o mMol) Dimethylsulfat versetzt. Unter Rühren wird auf 7o°C erwärmt und nach 3o min erneut mit je 1o mMol Triäthylamin und Dimethylsulfat versetzt und weitere 24 Stunden gerührt (Raumtemp.). Dann wird mit Eis auf o°C gekühlt und der ausfallende Niederschlag,

der aus reinem XVI besteht, abgesaugt. Das Filtrat wird mit 1o ml Eisessig versetzt und dann unter Rühren in 2oo ml Wasser gegeben. Nach dem Absaugen und Trocknen wird in $CHCl_3$ gelöst und die Isomeren an einer Kieselgelsäule mit $CHCl_3$ oder Benzol/Aceton (1o:1) als Laufmittel getrennt. Nicht umgesetztes VIII bleibt am Start zurück. Die weiter laufende Zone ist das N_1-Isomere.

F XVI : 2oo-3°C (gelbe Nd.) Ausbeute: 1 g 6o%

F XVII : 193-6°C (gelbe Nd.) Ausbeute: o.2 g 12%

Analyse: $C_{18}H_{14}N_2O_6$ (354.31)

	C	H	N
ber.	61.o1	3.98	7.91
gef. XVI	61.55	3.98	8.21
gef. XVII	59.4o	4.1o	7.8o

IR (>C=O) XVI : 1672 cm^{-1} XVII: 1685, 1665 cm^{-1}

3.3. Methylierung von IX zum 1(2)-Methyl-3vinyl-5.8-dihydroxy-4.9-dihydro-benz f indazolchinon (4.9).

N_1-Methyl : XVIII

N_2-Methyl : XIX

3.4 g VIII (1o mMol) werden mit 5o ml 1n NaOH versetzt und zwei Stunden am Rückfluß zur Verseifung der Acetylgruppen, gekocht. Nach dem Abkühlen wird mit 2 ml (2o mMol) Dimethylsulfat unter Rühren versetzt und noch 2 Std. weiter gerührt. Mit 5o ml 1n HCl wird angesäuert und das ausfallende Methylisomerengemisch mit 3 Litern Benzol extrahiert.

Die benzolische Lösung wird durch eine weite Glasfilternutsche, die mit 5o g Kieselgel gefüllt ist, langsam filtriert und mit 3oo ml Benzol nachgewaschen. Im Filtrat befindet sich das reine N_1-Isomere XVIII. Nach

Abheben der ersten, noch Ausgangsverbindung enthaltenden Kieselgelschicht, wird die zweite Zone, die das N_2-Isomere enthält abgehoben und mit Aceton extrahiert. Diese Zone enthält in ihrem vorderen Teil noch eine um eine Methylgruppe reichere Verbindung, so daß nur durch Abheben des oberen Teils dieser Zone reines XIX erhalten werden kann. Durch Eindapfen der Filtrate und Umkristallisieren aus Äthanol erhält man die reinen Verbindungen.

XVIII: F : 2oo.5 C (dunkelrote Blättchen)
Ausbeute: 2.25 g 8o%

Analyse: $C_{14}H_{1o}N_2O_4$ (27o.24)

	C	H	N
ber.	62.22	3.73	1o.37
gef.	62.27	3.6o	1o.14

IR >C=O : 1628 cm^{-1}

XIX : F : 225-3o C (hellrote Krist.)
Ausbeute: 5% rein und 1o% verunreinigt mit einem O-Methylderivat.

Analyse:

	C	H	N
gef.	61.75	4.o4	9.93

IR >C=O : 162o, 1635 cm^{-1}

MS des unreinen Produktes: Molpeak bei 27o M/e und bei 284 M/e.

4.1. 3-Carbäthoxy-5.8-diacetoxy-4.9-dihydro-1H-benz f indazolchinon (4.9) (VII).

27 g (o.1 Mol) Napthazarindiacetat werden in 5oo ml Chloroform gelöst und mit 14 ml Diazoessigester versetzt

und fünf Tage gerührt. Dann wird von dem ausgeschiedenen 5.8-Diacetyl-tetraoxynaphthalin abgesaugt und das Filtrat i.V. auf 15o ml eingeengt. Das ausgefallene Produkt wird abgesaugt und nach dem Trocknen zweimal aus Äthanol umkristallisiert. VII kristallisiert mit einem Molekül Kristallalkohol aus, der durch Umfällen aus heißem $CHCl_3$ entfernt werden kann.
F : 2o4°C (hellgelbe Krist.,ohne Kristallalkohol)
Ausbeute: 15.8 g 41% (45% Diacetyltetraoxynaphthalin F:227°C)

Analyse: $C_{18}H_{14}N_2O_8$ (386.31)

	C	H	N	MG	
ber.	55.96	3.65	7.25	386.31	
gef.	56.19	3.99	7.o2	385	(Aceton)

Analyse: $C_{18}H_{14}N_2O_8 \cdot C_2H_5OH$ (432.38) F: 2o8.5 C

	C	H	N	MG	
ber.	55.55	4.66	6.48	432.38	
gef.	54.67	3.89	6.74	436	(Aceton)

4.2. 1(2)-Vinyl-3-Caräthoxy-5.8-diacetoxy-4.9-dihydro-benz f indazolchinon (4.9).

1.9 g (5mMol) VII werden mit 5o ml Vinylacetat, o,5 g $Hgac_2$ und 4 Tropfen konz. H_2SO_4 versetzt und langsam unter Rühren mit einem Magnetrührer erhitzt, bis sich die Substanz ganz gelöst hat. Dann auf Raumtemperatur abgekühlt und noch 15 Stunden weiter rühren gelassen. Die Lösung wird anschließend in 2oo ml Benzol aufgenommen und viermal mit je 5o ml Wasser zur Entfernung des Katalysators ausgeschüttelt. Mit $NaHCO_3$ darf der Katalysator nicht entfernt werden, da sonst die Acetylgruppen verseift werden. Nach dem Trocknen der organischen Phase mit $CaCl_2$ wird i.V. das Lösungsmittel abgezogen (Bad-

temperatur nicht über 35°C). Die hinterbliebene ölige Masse wird mit 5 ml Äthanol angerieben, bei 0°C kristallisieren gelbe Kristalle aus. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Methanol wird die reine N_1-Vinylverbindung gewonnen.

F: 147-8°C Ausbeute: 1.o9 g 52%

Aus den Mutterlaugen kann durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit $CHCl_3$ als Laufmittel das N_2-Isomere gewonnen werden.

F: 155-6o°C Ausbeute: 122 mg 6%

Analyse: $C_{2o}H_{16}N_2O_8$ (412.34)

	C	H	N	MG	
ber.	58.25	3.91	6.79	412.34	
gef.	58.o4	3.87	6.6o	395	(Aceton)

5. Die Aufnahme der Titrationskurven der Verbindungen IX, X, XI, XVIII und XIX.

5.1. Allgemeines zur Arbeitsmethode.

Die pH-Messungen erfolgten mit einem Knick-pH-Meter. Als Vergleichselektrode diente eine Kalomelelektrode, zum Messen eine Glaselektrode.

Als Titrationsgefäß dient ein 2oo ml-Kolben mit flachem Boden. In der Mitte befindet sich ein 14.5 - Schliff, auf den eine mit Druckausgleich versehene 1o ml-Bürette aufgesetzt ist. Seitlich sind drei Quickfit Schraubverschlüsse aufgesetzt, die die beiden Elektroden, sowie eine Stickstoffzuleitung aufnehmen. Gerührt wird mit einem Magnetrührer bei Raumtemperatur.

In das Titrationsgefäß werden je 5o ml äthanolische Lösung des Chelatbildners gegeben und mit der angegebenen Menge Metallsalzlösung, bzw. Wasser versetzt. Nach Spü len der Apperatur mit Reinststickstoff wird unter Rühren und weiterer Stickstoffspü lung mit o.o5 n Tetramethylammoniumhydroxyd-Lösung in Schritten von 1 und o.5 ml titriert. Nach jedem Titrationsschritt wird die Gleichgewichtseinstellung abgewartet (bis zu sechs Stunden).
Zur Analyse der gebildeten Chelate werden die Niederschläge am Äquivalenzpunkt abzentrifugiert, je zweimal mit Äthanol und Wasser gewaschen und 2 Tage über P_2O_5 i.V. bei 14o C getrocknet.
pK^+: Halbneutralisationspunkt der bei der Chelatbildung freigewordenen Protonen.

5.2. 3-Vinyl-4.9-dihydro-1H-benz[f]indazolchinon (4.9).

5o ml einer o.oo5 m Lösung von XI versetzt mit 5o ml Wasser und titriert.
pK: 9.oo

5o ml einer o.oo5 m Lösung von XI versetzt mit 5o ml o.oo5 m Metallsalzlösung und titriert.

Zn^{2+}: pK^+: 6.5o F:>35o°C

Analyse:	Zn(XI)OH		gelbe Subst.
	C	H	N
ber,	51.oo	2.61	9.15
gef.	51.54	2.87	9.19

Ni^{2+}: pK^+: 7.1o F: >35o°C

Analyse:	Ni(XI)OH · $Ni(OH)_2$		
	C	H	N
ber.	53.8o	2.45	9.96
gef.	43.7o	3.96	6.79

Cu^{2+} ergibt lediglich einen Niederschlag von $Cu(OH)_2$.

5.3. 3-Vinyl-5(8)-hydroxy-4.9-dihydro-1H-benz[f]indazol-chinon (4.9).

5o ml Lösung von X mit 2o ml Wasser versetzt und tirtriert.

pK_{a1} (pyrazol-H): 8.86

pK_{a2} (-OH) : 12

Analysenwerte der Chelate der Zusammensetzung $Me(X)_2$

	C		H		N	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
$Cu(X)_2$	54.6o	55.7o	2.45	2.99	9.8o	9.91
$Zn(X)_2 \cdot 2H_2O$	5o.8o	49.52	3.58	3.23	9.12	8.62
$Cd(X)_2$	52.9o	53.4o	2.37	3.oo	9.5o	9.o3
$Ni(X)_2 \cdot H_2O$	54.5o	54.32	3.14	3.o6	9.79	9.57

5o ml o.oo5 m X versetzt mit 75 ml o.oo5 m Zn^{2+}:

		C	H	N
$Zn_3(X)_2(OH)_2$	ber.	43.1o	2.26	7.91
	gef.	43.15	2.42	7.7o

Die anderen Daten sind der Tab 2 (S.26) zu entnehmen.

5.4. 3-Vinyl-5.8-dihydroxy-4.9-dihydro-1H-benz[f]indazol-chinon (4.9) (IX).

5o ml einer o.oo6 m Lösung von IX verstzt mit 3o ml Wasser ergibt:

pK_{a1} (Pyrazol-H) : 7.9o

pK_{a2} (-OH) : 11.1

pK_{a3} (-OH) : >12

Zur Chelatbildung: 5o ml einer Lösung von IX versetzt mit 3o ml einer o.oo5 m Me^{2+} Lösung als Sulfate.

Analysenwerte der Chelate der Zusammensetzung $Me(IX)_n$

	C		H		N	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
$[Cu(IX)]_n$	49.2o	5o.42	1.89	1.81	8.82	9.o1
$[Ni(IX)]_n$	49.9o	51.3o	1.92	2.o7	8.95	9.34
$[Zn(IX)]_n$	48.8	45.8o	1.88	1.81	8.78	8.15
$[Cd(IX)]_n$	42.4o	44.1	2.17	2.42	7.6o	7.66
$[Mg(IX)]_n$	56.2o	55.95	2.25	2.48	1o.15	9.76

5o ml oo.oo6 m IX, versetzt mit 12o ml o.oo5 m Zn^{2+}, neutralisiert mit 24 ml o.o5 n $(CH_3)_4NOH$:

		C	H	N
$[Zn_2(IX)(OH)_2]_n$	ber.	39.o5	2.6o	7.oo
	gef.	39.27	2.45	7.2o

Die übrigen Daten sind Tab. 2 (S.26) zu entnehmen.

5.5. 1-Methyl-3-vinyl-5.8-dihydroxy-4.9-dihydro-benz[f]indazolchinon (4.9) (XVIII).

Auf Grund der schlechten Löslichkeit von XVIII in Äthanol läßt sich nur eine o.oo25 m Lösung herstellen. Die Me^{2+} werden in 4o ml o.oo25 m Lösung zugesetzt. Zur Neutralisation werden 4 ml o.o5 n $(CH_3)_4NOH$ verbraucht. Nach den ersten Tropfen BAsenzugabe treten bereits die tiefen Farben der Chelate auf. Doch liegen die pK^+-Werte über den Abscheidungs-pH der Hydroxyde, so daß im Äquivalenzpunkt Chelate und Hydroxyde nebeneinander

vorliegen. Da das Gleichgewicht jedoch auf der Seite der Chelate liegt, dieses sich aber nur sehr langsam einstellt, sind die erhaltenen Analysenwerte der am Äquivalenzpunkt abzentrifugierten Niederschläge sehr schlecht.

Zur Darstellung der reinen 1:1 - Chelate werden 27o mg (1mMol) in 15 ml DMF gelöst und mit 2ml 1 n NaOH versetzt. Das ausfallende blaue Natriumsalz von XVIII wird abzentrifugiert, mehrfach mit Äthanol gewaschen und getrocknet.

Je 62 mg (o.2 mM 1) des Natriumsalzes werden in 1oo ml Kolben eingewogen und mit 8o ml o.oo5 m Metallacetatlösung versetzt und 24 Stunden am Rückfluß gekocht. Die gebildeten Chelate werden abzentrifugiert, mit Waser gewaschen und getrocknet.
Ausbeute: Quantitativ F: alle über 35o°C

Analysen:

	C		H		N	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
Cu(XVIII)·H_2O $_n$	47.9o	47.55	2.85	2.77	7.96	7.95
Ni(XVIII)·H_2O $_n$	48.8o	45.55	2.89	2.26	8.12	8.45
Zn(XVIII)·H_2O $_n$	47.9o	49.o1	2.85	3.11	7.96	8.o4
Cd(XVIII) $_n$	44.2o	44.18	2.1o	2.81	7.37	6.oo

Die übrigen Daten sind Tab. 2 (S.26) zu entnehmen.

5.6. 2-Methyl-3-vinyl-5.8-dihydroxy-4.9-dihydro-benz[f]indazolchinon (4.9)(XIX).

Aus Substanzmangel wurde die Titration von XIX allein

nicht durchgeführt.
5o ml o.oo25 m Lösung von XIX versetzt mit 4o ml o.oo25 m Me^{2+}-Lösung und titriert.

Analysen der Chelate der Zusammensetzung $[Me(XIX)]_n$

	C		H		N	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
$[Cu(XIX)\cdot H_2O]_n$	47.9o	48.87	2.85	2.91	7.96	7.69
$[Zn(XIX)\cdot H_2O]_n$						

Die anderen Daten sind Tab. 2 (S. 26) zu entnehmen.

6. Die Polymeren.

6.1. Orientierende Homopolymerisationen.

Allgemeines Verfahren.

Je 2oo mg des betreffenden Monomeren werden in o.8 ml DMF gelöst; häufig ist Lösung erst bei 6o°C möglich. Nach Zugabe von ca. 5 mg ABN wird noch 6 Stunden bei 7o C gehalten. Dann wird mit der lo-fachen Menge heißem Methanol versetzt; ist Polymerisation eingetreten, so fällt jetzt das Homopolymerisat aus. Bei der Blindprobe ohne ABN-Zusatz fallen die Monomeren nicht aus.

Homopolymerisate konnten erhalten werden aus: VIII, XI, XV, XVI und XVII.

Keine Polymerisation trat ein bei: IX, XVIII, XIX und bei den N_1- und N_2-Vinylderivaten von VII.

Auch bei Wiederholung der Polymerisation der letztgenannten Verbindungen unter Sauerstoffausschluß brachte kein positives Ergebnis.

6.2. Vernetzende Copolymerisation.

6.2.1. Allgemeines Verfahren.

Die jeweils angegebenen Mengen der Comonomeren werden in ein Bombenrohr gegeben und mit o.5% ABN versetzt, dann wird mit der angebenen Menge DMF aufgefüllt, es entsteht eine 25-3o%ige Lösung (bei 6o°C). Nach Einfrieren mit flüssigem Stickstoff wird mit einer Ölpumpe evakuiert, dann mit Stickstoff gespü lt und nach erneutem Evakuieren, der über einen Gummistopfen mit dem Bombenrohr verbundene Dreiwegehahn geschlossen. Zum Entgasen der Lösung läßt amn vorsichtig auftauen. Dann wird die ganze Operation noch zweimal wiederholt und das evakuierte, eingefro rene Rohr mit einem Gebläse abgeschmolzen. Zur Polymerisation wird bei 67°C für 24 Stunden im Trockenschrank gehalten, die Masse ist dann glasig erstarrt.

Zur Aufarbeitung des Polymeren wird nach dem Abkühlen das Bombenrohr vorsichtig geöffnet und das in seiner Konsistenz noch elastische Copolymere herausgenommen. Nach Zerkleinern wird das Harz in einer Soxhlettapperatur mit Dioxan und anschließend mit Aceton jeweils 12 Stunden ausgekocht, um Monomere und niedermolekulare Anteile zu entfernen. Nach dieser Operation hat sich das Volumen des Harzes stark verkeinert,und die Harzkörner sind hart geworden. Nach dem Trocknen bei 8o°C über P_2O_5 i. V. wird die Ausbeute bestimmt, sie liegt bei allen Polymerisationsansätzen zwischen 95 und 97%. Das Harz wird im Mörser vorsichtig und portionsweise zerkleinert und fraktioniert gesiebt. Die Fraktionen zwischen o.o5 und o.2 mm Korndurchmesser dienen der weiteren Bearbeitung. In ihnen befinden sich ca. 75% der eingesetzten Harzmenge. Eine Schlagmühle ist wegen ihres großen Anteiles

an staubfeinem Harz nicht zu empfehlen. Zur Analyse wird eine kleine Portion des Harzes in einer Achat-Kugelmühle völlig zermahlen.

6.2.2. HARZ 1. Lit.: (3o).

1g (2.5 mMol) XV und 1oo mg Divinylbenzol (o.6 mMol) werden in 2.3 ml DMF gelöst und unter Zusatz von 5 mg ABN polymerisiert. Nach der Aufarbeitung werden mit einem Überschuß von 1 n KOH (zweimal 2o ml) die Acetylgruppen verseift. Die Harzfarbe schlägt von gelb nach schwarz um. Nach 12-stündigem Stehen wird abgesaugt und mit Methanol gewaschen. Eine Lösung von o.5 g Propansulton in 1o ml Methanol wird auf das Harz gegeben und über Nacht stehen gelassen. Die Harzfarbe wechselt von schwarz nach rotbraun. Mit zweimal 3o ml 2n HCl wird das Harz in die H-Form übergeführt, die Farbe schlägt nach hellrot um. Nach Waschen mit Wasser, bis keine Cl^--Ionen mehr nachweisbar sind, wird im Trockenschrank bei 8o°C getrocknet.

Analyse:

	N	S	Sulfalkylierungsgrad:
ber.	6.4o	7.32	68%, aus dem Schwefelgehalt berechnet.
gef.	6.83	5.33	

6.2.3. HARZ 2.

3.4 g (1o mMol) VIII mit 23o mg (1 mMol) Vernetzer XII in 9 ml DMF und 18 mg ABN werden, wie beschrieben, polymerisiert und aufgearbeitet.

Ausbeute: 3.5 g 95%

Analyse:

	C	H	N
ber.	59.69	3.5o	9.73
gef.	58.85	3.68	8.93

Ein vernetztes Harz ist bereits ab 5% Vernetzergehalt zu bekommen.

Zur Verseifung des Harzes wird mit zweimal je 1oo ml 1n KOH jeweils 12 Stunden unter gelegentlichem Umschütteln behandelt,dann abgesaugt und mit Methanol ausgewaschen. Das noch feuchte Harz wird mit 5 g Propansulton in 2o ml Methanol versetzt und 24 Stunden unter gelegentlichem Umschütteln stehen gelassen, die Farbe des Harzes schlägt von schwarz nach braunrot um. Nach dem Absaugen wird mit zweimal 1oo ml 2 n HCl behandelt, wobei das Harz eine hellrote Farbe annimmt. Die H-Form des Harzes wird solange gewaschen, bis keine Cl^--Ionen mehr nachweisbar sind.

Analyse: HARZ 2

	C	H	N	S
ber.	48.6o	3.27	8.27	9.44
gef.	48.37	3.o5	8.5o	9.o7

Aus dem Schwefelwert der Analyse ergibt sich ein Sulfalkylierungsgrad von 93%.

6.2.4. HARZ 3.

5.1 g (15 mMol) VIII, 36o mg (1.5 mMol) Vernetzer XIII und 3o mg ABN werden mit 15 ml DMF versetzt und,wie beschrieben polymerisiert und aufgearbeitet.
Ausbeute: 5,3o g 97%

Analyse:

		C	H	N
ber.		59.96	3.5o	9.73
gef.	1.Ans.	59.82	3.37	9.95
	2.Ans.	58.48	3.68	8.83

Die Verseifung erfolgt wieder mit zweimal 100 ml 1n KOH jeweils 12 Stunden unter gelegendlichem Umschütteln. Nach dem Absaugen wird mit zweimal 100 ml HCl (2 n) zur Überführung in die H-Form behandelt. Es wird gewaschen, bis kein Chlorid mehr nachweisbar ist und getrocknet.

Analyse: HARZ 3 (H-Form)

		C	H	N
ber.		60.81	3.14	12.16
gef.	1.Ans.	60.96	3.15	11.97
	2.Ans.	58.09	3.14	11.18

Zur Rückführugg des Harzes in die Na-Form wird je g Harz mit 100 ml 1 n NaOH 48 Stunden unter gelegentlichem Umschütteln stehen gelassen. Nach dem Absaugen wird mit Wasser gewaschen, bis das Waschwasser pH 8-9 zeigt, ein längeres Waschen ruft Hydrolyse der phenolischen Salzgruppen hervor.

6.2.5. HARZ 4.

Durch Methylieren des HARZES 3 wird HARZ 4 gewonnen. 2.3 g der Na-Form des HARZES 3 werden mit 20 ml Wasser und 5 ml Dimethylsulfat unter Rühren versetzt (kein Magnetrührer!). Nach 15 min schlägt die Harzfarbe von schwarz nach rotbraun um. Nach 12stündigem Rühren wird abgesaugt, das Harz erneut in die Na-Form übergeführt und der Vorgang wiederholt. Nach dem Absaugen wird mit zweimal 100 ml 2 n HCl in die H-Form überführt und solange gewaschen, bis keine Chloridionen mehr nachweisbar sind. Die Methylierung verläuft quantitativ, wie aus der Quellungskurve des HARZES 4 im Vergleich zum HARZ 3 hervorgeht (Abb. 7, S. 39).

Analyse: HARZ 4

	C	H	N
ber.	62.37	3.74	11.46
gef.	59.63	3.41	1o.76

6.2.6. HARZ 5 .

2.2o g (1o mMol) XI, 146 mg (o.5 mMol) Vernetzer XIV und 12 mg ABN werden in 3 ml DMF gelöst und wie angegeben polymerisiert und aufgearbeitet.

Ausbeute: 2.23 g 95%

Analyse: HARZ 5

	C	H	N
ber.	67.69	3.6o	12.87
gef,	67.1o	3.63	12.57

Die Überführung des HARZES 5 in die Na-Form geschieht wie Bei den anderen Harzen angegeben.

6.2.7. Polymerisation auf Kieselgel.

o.9 g VIII werden mit 65 mg Vernetzer XII vermischt mit 9 g Kieselgel (Korndurchmesser o.o5-o.2 mm) und mit 1o ml Aceton angeteigt. Das Aceton wird an der Luft abgedampft.

Dies Gemisch wird mit 1o ml Benzol im Bombenrohr versetzt und 1o mg ABN zugegeben. Durch einen Reinststickstoffstrom, der 2 Stunden durchgeleitet wird, wird O_2 entfernt. Das Bombenrohr wird mit flüssigem Stickstoff eingefrohren , evakuiert und zugeschmolzen. Bei 7o°C wird im Trockenschrank 12 Stunden stehen gelassen.

Nach dem Abkühlen und vorsichtigen Öffnen des

Bombenrohres wird das Gemisch in eine Fritte überführt. Die Kieselgelkörner sind noch trennbar. Zum Entfernen überschüssiger Monomerer und nicht auf dem Kieselgel haftender Oligomerer,wird mit auf 7o°C erwärmten DMF gewaschen und anschließend mit Aceton. Beide Lösungsmittel lösen Monomeres vollständig vom Kieselgel ab.

Das Verseifen der Acetylgruppen geschieht durch 5-stündiges Behandelndes Harzes mit 1 n MeOH/KOH, anschließend wird mit 1 n HCl in die H-Form übergeführt. Nach dem Waschen mit H_2O und Methanol hinterbleiben rot gefährbte Körner.

Analyse:

	C	H	N
ber. (für vollst. Polym. auf der Oberfl.)	6.o8	o.32	1.21
gef.	4.6o	1.11	o.75

Ausbeute: 75% (berechnet nach dem C-Wert der Analyse).

6.3. Wassergehaltsbestimmung.

Eine genau eingewogene Probe des lufttrockenen Harzes wird in einem Reagenzglas bis zur Gewichtskonstanz i.V. bei 12o°C über P_2O_5 getrocknet, aus der Differenz der Wägungen ergibt sich der Wassergehalt. (s. Tab. 3)

6.4. Quellungsmessungen.

a.) Puffer.

Für den pH-Bereich von 2-8 wurde Mc-Illvain-Puffer der Ionenstärke o.5 verwandt (45). Oberhalb pH 8 entfiel bei HARZ 3 die Pufferung, es wurden steigende Mengen o.1 n NaOH zugesetzt (Ionenstärke: o.5 NaCl). HARZ 4 wurde oberhalb pH 8 mit einem Boratpuffer (46)

vermessen, oberhalb pH 11 wieder nur mit o,1 n NaOH, die Ionenstärke beträgt in allen Fällen o.5 (NaCl).

b.) Durchführung der Messung ohne Cu^{2+}-Zusatz.

Genau abgewogene Mengen des Harzes wurden nach der von G. MANECKE und H. HELLER angegebenen Verfahren (55) bei Raumtemperatur vermessen. Zur Abschätzung des absoluten Wasseraufnahme wird das Trockenschüttvolumen der Harze bestimmt, es liegt bei allen bei 1.5 ml/g Harz. Nach Beendigung der Quellung (24-48 Stunden) wird der pH der überstehenden Lösung gemessen (potentiometrisch mit einer Glaselektrode). Die Messergebnisse werden auf ein Gramm lufttrockenes Harz bezogen.

c.) Quellung in Gegenwart von Cu^{2+}-Ionen.

1g des lufttrockenen Harzes werden genau eingewogen, und in die Na-Form übergeführt. Das Harz wird mit 8o ml gepufferter Lösung (Mc Illvain-Puffer), die 5 mMol Cu^{2+}-Ionen enthielt (I: o.5), versetzt. Nach Beendigung der Quellung (48 Std.) wird der pH gemessen.

6.5. Basenbindungsvermögen.

6oo mg HARZ 2, 1.oo g HARZ 5, 6oo mg HARZ 3 und 8oo mg HARZ 4 werden mit jeweils 1oo ml o.1 n KOH, die mit KCl auf die Ionenstärke von 1.o gebracht worden war, versetzt und das Basenbindungsvermögen nach dem Batch-Verfahren bestimmt (47). Die Rücktitration erfogte mit o.1 n HCl. Das Ergebnis wird auf 1 g lufttrockenes Harz bezogen.

6.6. Kapazitätsbestimmung der Harze für Me^{2+}-Ionen.

Zur Bestimmung der Kapazität der Harze für zwei-

wertige Metallionen wurden o.2m-kaliumbiphthalatgepufferte Lösungen verwandt (46), die o.ol m an Me^{2+}-Ionen waren. Die Metalle wurden in Form der Sulfate eingesetzt. Nach Beendigung der Aufnahme der Kationen wurde der pH potentiometrisch mit einer Glaselektrode bestimmt.

Die Bestimmung erfolgte, wie von GROHMANN (56) beschrieben, nach dem Batch-Verfahren (47): Genau abgewogene Harzmengen (15o-2oo mg) der luftrockenen Harze werden, ohne vorgequollen zu werden, in loo ml Polyäthylenflaschen mit Schraubverschluß, mit jeweils loo ml der gepufferten Metallsalzlösung versetzt und geschüttelt. In bestimmten Zeitabständen wird lo ml der überstehenden Lösung abpipettiert und der Me^{2+}-Gehalt komplexometrisch mit o.ol m Titriplex-Lösung bestimmt. War der Me^{2+}-Gehalt bei den beiden letzten Titrationen konstant, wurde die Messung abgebrochen. Bei den H-Formen der HARZE 3 und 4 ist das Gleichgewicht nach 5 Wochen noch nicht erreicht. HARZ 5 nimmt in der H-Form überhaupt keine Ionen auf.

Die von den Harzen aufgenommene Me^{2+}-Menge kann nach der von GROHMANN angegebenen Formel berechnet werden.

$$E = A - \left[\sum_{i=1}^{n} x_i + (lo - n)\, x_n \right] \qquad \left[mMol \right]$$

E (mMol) : die absorbierte Menge
A (mMol) : Anfangsgehalt der Lösung an Me^{2+}.
x_i : Ergebnisse der ersten bis n-ten Titration in mMol als Gehalt von lo ml Lösung.

Die Ergebnisse wurden auf ein Gramm lufttrockenes Harz bezogen und graphisch dargestellt, wobei die Metallionenmenge in mÄquivalenten angegeben ist (mMol mal zwei). Die Zeitabhängigkeit der Aufnahme wurde aus den einzelnen Titrationen ermittelt.

6.8. Säulenchromatographie an den HARZEN 2,3,4.

Es wurde eine Säule von o.7 mm lichter Weite und 24 cm Länge verwandt. Die Säule wurde bis zur Höhe von 18 cm mit dem gequollenen Harz gefüllt. Am oberen Ende war sie mit einem Quickfitverschluß versehen, mit dem ein kleiner Trichter festgeschraubt werden kann. Nach unten abgeschlossen wurde die Säule durch eine G2-Fritte, hinter der zur Vermeidung überflüssigen Totvolumens die Säule zu einer Kapillare ausgezogen wurde. Auf diese wurde ein Kapillarschlauch, der zur Regulierung mit einer Schlauchklemme versehen war, aufgezogen. Zum Auffangen des Eluates dient ein mitTropfenzähler versehener Fraktionssammler.

Der Nachweis der Ionen im Eluat erfolgte bei

Cu^{2+}	mit	NH_3
Ni^{2+}	mit	Dimethylglyoxim
Zn^{2+}, Cd^{2+}	mit	Dithizon
Fe^{3+}	mit	Thiocyanat
Al^{3+}	mit	Morin

Die Bestimmung der Dekomplexierungs-pH erfolgte potentiometrisch.

ZUSAMMENFASSUNG.

In Fortführung der in der Diplomarbeit begonnenen Arbeiten wurden die quantitativen chelatbildenden Eigenschaften des 3-Vinyl-5.8-dihydroxy-4.9-dihydro-benz[f]indazolchinons (4.9)(V) und des dieses Monomere enthaltenden Harzes bestimmt. Die Untersuchungen erschienen lohnend, da das in diesem System enthaltene Naphthazarin seit langem als hervorragender, wenn auch unspezifischer Chelatbildner bekannt ist.

Zur Erweiterung der Aussagemöglichkeiten wurden die gleichen Untersuchungen an der homologen Monohydroxyverbindung, dem 3-Vinyl-5(8)-hydroxy-4.9-dihydro-1H-benz[f]indazolchinon (4.9) (X), sowie den N-Methylderivaten von IX , den 1- und 2-Methyl-3-vinyl-5.8-dihydroxy-4.9-dihydro-1H-benz[f]indazolchinon (4.9) (XVIII und XIX) durchgeführt. Um neben der Chelatbildung an den Hydroxygruppen evtl. eintretende Reaktion von Metallkationen mit dem sauren Pyrazolwasserstoff qualitativ und quantitativ ermitteln zu können, wurde das von G. RAMLOW (35) dargestellte 3-Vinyl-4.9-dihydro-1H-benz[f]indazolchinon (4.9) (XI) mit in die Untersuchung einbezogen.

Es gelang die Synthese der Ausgangsverbindungen zu verbessern. So wurde das Vinyldiyzomethan durch Kombination mehrerer Verfahren einfach und in guten Ausbeuten dargestellt; für das Naphthazarin wurden die bisher bekannten Synthesen überprüft und ein Weg aufgezeigt, das Naphthazarin rein, wenn auch mit bisher nicht verbesserten Ausbeuten, darzustellen.

Die Synthese der chelatbildenden Monomeren gelang durch 1.3-Cycloaddition von Vinyldiazomethan an die entsprechenden Chinone und anschließende Oxydation:

- IX durch Addition von VDM an Naphthazarindiacetat zum 3-Vinyl-5.8-diacetoxy-4.9-dihydro-1H-benz[f] indazolchinon (4.9) (VIII) und anschließende Verseifung der Acetygruppen. In der Diplomarbeit (3o) durchgeführt.
- X durch Addition von VDM an Juglon.

Die Methylderivate XVIII und XIX wurden aus VIII und IX durch Methylierung mit Dimethylsulfat gewonnen. Die Zuordnung der Isomeren zur richtigen Formel erfolgte analog den von BROCKMANN (33) und RAMLOW (35) angegebenen Kriterien, sowie davon unabhängig durch Interpretation der Carbonylbande der IR-Spektren: die N_1-Methylderivate von VIII und IX zeigten für die Chinoncarbonylgruppen eine einzige Bande, in den N_2-Methylderivaten hingegen ist diese Bande aufgespalten, was mit der unterschiedlichen Beeinflussung der beiden Carbonylgruppen durch verschiedenartige, mit ihnen in Konjugation stehenden π-Elektronensysteme gedeutet werden kann. Die bisher bestehenden Unsicherheiten in der Zuordnung werden durch diesen Beweis aufgehoben.

Dieser Zuordnung gehorchen auch die von RAMLOW dargestellten Isomerenpaare, ferner die N-Acetylisomeren von VIII und die N-Vinylisomeren des aus Naphthazarindiacetat durch 1.3-Cycloaddition mit Diazoessigester gewonnenen 3-Carboxyäthyl-5.8-diacetoxy-4.9-dihydro-1H-benz[f]indazolchinon (4.9) (VII).

Die Chelatbildung an den Monomeren wurde mit den zweiwertigen Kationen Cu^{2+}, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+} und Mg^{2+}, durch Titration der bei der Chelatbildung freiwerdenden Protonen, untersucht.

Für XI wurde gefunden, daß der Pyrazolwasserstoff in Verbindung mit der benachbarten Carbonylgruppe keine Chelate bildet, wohl aber, ohne Einbeziehung der Carbonylgruppe, schwerlösliche Zink und Nickelkomplexe

der Zusammensetzung Me(XI)OH bildet. An den analogen Gruppierungen von IX und X konnte diese Komplexbildung ebenfalls nachgewiesen werden.

X bildet mit den untersuchten Kationen schwerlösliche Chelate der Zusammensetzung $Me(X)_2$; die relativen Stabilitäten der Chelate nehmen in der Reihenfolge Cd < Ni < Zn < Cu zu. Die pH-Werte, bei denen die Hälfte der bei der Chelatbildung freigewordenen Protonen neutralisiert sind, werden pK^+ genannt. Ihre Größe dient als Maß für die Stabilität (Tab. 2).

IX, XVIII und XIX bilden polymere Chelate der Zusammensetzung 1:1, wie die Elementaranalyse zeigt.

Die Reihenfolge der relativen Stabilitäten ist für die Chelate von IX: Mg < Cd < Zn < Ni < Cu, für XVIII: Cd < Ni < Zn < Cu und für XIX: Zn < Cu , wobei hervorzuheben ist, daß die Stabilitäten der Chelate von IX größer sind, ausgedrückt durch die pK^+-Werte, als die entsprechenden Stabilitäten der Chelate von XVIII, aber in ähnlicher Größenordnung derer von XIX (Tab 2). Der Nachweis der Chelatbildung gelingt neben der Titration, durch die eintretende Farbvertiefung, die Schwerlöslichkeit, sowie durch die Verschiebung der IR-Absorbtion der an der Chelatbildung beteiligten Carbonylgruppen von 1630 cm^{-1} in den Monomeren, nach 1530-1580 cm^{-1} in den Chelaten.

Von den vinylgruppenhaltigen Monomeren wurden die Polymerisationsfähigkeit bei VIII, XV, XVI und XVII nachgewiesen; die Hydrochinonfunktion ist durch Acetylierung blockiert. Die N-Vinylisomeren von VII, sowie die mit freien Hydrochinonfunktionen versehenen IX, XVIII und XIX konnten nicht polymerisiert werden.

Folgende vernetzte Harze wurden dargestellt und untersucht:

HARZ 1 : In der Diplomarbeit beschrieben: aus XV mit 25 Mol% Divinylbenzol als Vernetzer, verseift und am Pyrazolring sulfalkyliert.

HARZ 2 : Aus VIII mit 1o Mol% 3.7-Divinyl-bispyrazolobenzochinon (XII) als Vernetzer, verseift und am Pyrazolring sulfalkyliert.

HARZ 3 : Aus VIII mit 1o Mol% 1.5-Dimethyl-3.7-divinyl-bispyrazolobenzochinon als Vernetzer, verseift und in der H- und Na-Form untersucht.

HARZ 4 : Durch Methylieren von HARZ 3 an dem Pyrazolring der Monomereneinheit gewonnen und in der H- und Na-Form untersucht.

HARZ 5 : Aus XI mit 5 Mol% 1.3.5.7-Tetravinyl-bispyrazolobenzochinon als Vernetzer.

Die Quellbarkeit der Harze in Wasser in Abhängigkeit vom pH wurde in gepufferten Lösungen der Ionenstärke o.5 bestimmt. Das sulfalkylierte HARZ 2 quoll im pH-Bereich von 3-8 auf 8-9 ml/g Harz auf. HARZ 3 zeigte oberhalb pH 9 eine Verdoppelung der Quellung,von 3.2 ml/g im pH-Bereich 3-8,auf 4.5 ml/g , was mit Salzbildung am Pyrazolring gedeutet wurde und mit dem am Monomeren ermittelten pK-Wert dieses Protons übereinstimmt; oberhalb pH 12 tritt nochmals eine Verstärkung der Quellung, durch Salzbildung an den Hydroxylgruppen, auf. HARZ 5 zeigte ähnliches Quellverhalten.

HARZ 4 weist einen starken Quellungsanstieg oberhalb pH 1o auf, der von der Salzbildung an den phenolischen Gruppen herrührt, der pK dieser Gruppen liegt hier niedriger als im HARZ 3, bei dem das saure Pyrazol-H den pK der Hydroxylgruppen anhebt.

Es folgte für die Aufnahme zweiwertiger Kationen aus gepufferten Lösungen, daß nur die Na-Formen der HARZE 3 und 4 genügend rasch Me^{2+}-Ionen bis zum Gleichgewicht aufnahmen, nicht aber die H-Formen, deren geringe

Quellung in Wasser eine genügende und rasche Aufnahme von Me^{2+}-Ionen verhinderte. Das Volumen der mit Cu^{2+}-Ionen beladenen Harze erwies sich in der Größenordnung der Alkaliform dieser Harze.

Die Metallionenaufnahme bei allen Harzen wurde in Abhängigkeit vom pH aus biphthalatgepufferter Lösung im Batch-Verfahren bestimmt, die maximale Kapazität beim jeweils höchsten gemessenen pH sind in Tab. 6 angegeben.

	Ion	pH	mÄq/g Harz	100% Aufnahme nach Tagen
HARZ 1	Cu^{2+}	5.4	5.35	1
HARZ 2	Cu^{2+}	5.4	5.43	2
	Ni^{2+}	6.o	2.85	1
	Zn^{2+}	5.75	1.6o	1
	Mg^{2+}	5.8	1.83	1
HARZ 3 Na-Form	Cu^{2+}	5.75	5.35	2o (95% n. 6 Tagen)
	Cd^{2+}	6.25	6.5o	1
	Ni^{2+}	6.2o	1.83	1
	Zn^{2+}	6.35	1.8o	1
	Mg^{2+}	6.75	o.53	1
HARZ 4 Na-Form	Cu^{2+}	5.95	6.1o	2
	Cd^{2+}	7.o3	5.3o	1
	Ni^{2+}	6.45	2.o5	1
	Co^{2+}	6.5o	1.55	1
	Sn^{2+}	6.5o	1.55	1
	Zn^{2+}	6.6o	1.34	1
	Mg^{2+}	7.6o	1.o3	1
	Ca^{2+}	7.6o	1.o3	1

Tab. 6 Maximale Kapazitäten der HARZE 1,2,3 und 4 gegenüber zweiwertigen Kationen.

Im HARZ 2 wirkt im wesentlichen die Sulfonsäuregruppe austauschend; erst oberhalb pH 5 ist auch ein Austausch an den Hydroxylgruppen nachweisbar. Entspechend verliefen säulenchromatographische Versuche mit HARZ 2 als Träger: Laufzeitendifferenzen traten nur zwischen zwei- und dreiwertigen Kationen auf (Tab. 5).

HARZ 3 und 4 zeigten das Verhalten von chelatbildenden Austauschern mit einer starken Spezifität für Cadmium und Kupfer. Als Voraussetzung für die Aufnahme von Me^{2+} durch die in der Na-Form befindlichen Harze erwies sich der rasche Austausch von Alkali gegen das Me^{2+}, der schneller abläuft, als die bei den angewandten pH ebenfalls einsetzende Hydrolyse der Na-Form.

Die Aufnahmegeschwindigkeit ist befriedigend: bis auf Cu^{2+} wurden alle Kationen von allen Harzen binnen 24 Stunden bis zu ihrem erreichbaren Maximalwert (der bei jedem Ion ein anderer ist) aufgenommen. (Tab.6). Cu^{2+}-Ionen wurden bei hohen pH langsamer aufgenommen, als das annähernd gleich stark aufgenommene Cd^{2+}-Ion, was evtl. auf Hydroxydfällung von $Cu(OH)_2$ im Harzkorn zurückgeführt werden kann.

Orientierende Trennungsversuche für das Ionengemisch Cu^{2+}/Ni^{2+} bei einer Ionenstärke von o.5 mit den HARZEN 3 und 4 als Träger in der Säule, ergaben eine ausgezeichnete Trennleistung des HARZES 4, ohne daß mit einem Komplexbildner eluiert wurde, während HARZ 3 auf Grund zu schneller Hydrolyse der Na-Form keine so guten Ergebnisse erbrachte.

Somit wurde durch Optimierung der Struktur eines das Naphthazarinsystem enthaltenden Harzes ein für Cd^{2+} spezifisches, zur Kationentrennung in der Säule geeignetes Harz entwickelt.

Eine weitere Verbesserung ergibt sich aus der Möglichkeit, das Monomere VIII mit dem Vernetzer XII auf Kieselgel zu adsorbieren und dort zu polymerisieren. Das so gewonnene, auf Kieselgel als dünne Schicht haftende Harz zeichnet sich durch rasche Aufnahme von Cu^{2+}-Ionen aus, ohne vorher in die Na-Form übergeführt werden zu müssen.

Literatur:

(1) E. Blasius, B. Brosio, Chelating Ion-exchange resins in: Chelates in analytical Chemistry, Marcel Dekker, Inc. N. Y. 1967, S. 5o ff.

(2) G. Manecke, J. Danhäuser, Makrom. Chem. 56, 2o8 (1962).

(3) E. Bayer, Angew. Chem. 76, 76 (1964).

(4) R. Hering, Chelatbildendende Ionenaustauscher Akademie-Verlag, Berlin 1967.

(5) J. H. Parrish, Chem. & Ind. (London) 1955, 386.

(6) R. V. Davis et al., J. Appl. Chem. 9, 368 (1959).

(7) P. Tessie, Makrom. Chem. 66, 133 (1963).

(8) B. Vernovic, Chem. Prumysl 14, 189 (1964).

(9) J. Stamberg, J. Seidl, Tschech. Pat. 95672 (Jun.196o).

(1o) E. Blasius, G. Kynast, J. Radioanal. Chem. 1969, 2, 55

(11) S. Soloway, L. Schwartz, Science 121, 73o (1955).

(12) A. Mangini, R. Stratta, Gazz. chim. ital. 62, 686 (1932).

(13) J. U. Dubsky, A. Langer, E. Wagner, Mikrochemie 22, 1o8 - 16, (1937).

(14) Th. Möller, M. Tecotzky, Anal. Chem. 27, 1o56-8 (1955).

(15) " " J. Amer. Chem. Soc. 77, 2649-5o (1955).

(16) R. S. Bottei, D. E. Gerace, J. Inorg. Nucl. Chem. 23, 245-51 (1961).

(17) R.S. Bottei, D. Quane, ebenda, 26(4), 537-47 (1964).

(18) G. Manecke, G. Ramlow, W. Storck, W. Hübner, Chem. Ber. 1oo, 3413 (1967).

(19) J. Marx, L. Marx-Moll, Chem. Ber. 87, 1499 (1954).

(2o) D. W. Adamson, J. Kenner, J. Chem. Soc. London 1937, 1551.

(21) H. U. Schenck, Dissertation, Freie Universität Berlin 1969.

(22) A. Ledwith, D. Parry, J. Chem. Soc. (B) 1967, 41.

(23) J. L Brewbaker, H. Hart, J. Amer. Chem. Soc. 91,71o (1969).

(24) Zahn und Ochwat, A. 462, 82.

(25) G. Baddeley, s. M. Makar, M. G. Ivinson, J. Chem. Soc. 1953, 3969.

(26) .) F. Farina, M. Lora-Tamago, C. Suarez, Tetrahedron Letters 1959, Nr. 19, 9-13.

b.) Dieselben, Anales Real Soc. Espan. Fis. Quim. Ser. B, 59(3), 167-78 (1963).

(27) C. A. Cort, P. A. B. Rodrigues, J. Chem. Soc. C, 1967 (1o) 949-52.

(28) M. V. Sargent, D. Smith, J. A. Elix, P. Roffey, J. Chem. Soc. 1969, C, 2763.

(29) Bernthsen und Semper, Chem. Ber. 2o, 939 (1887).

(3o) E. Graudenz, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin 1967.

(31) H. v. Pechmann, E. Seel, Chem. Ber. 32, 2292 (1899).

(32) L.F. Fieser, M.A. Peters, J. Amer. Chem. Soc. 53, 4o8o (1931).

(33) Brockmann, van der Meve, Zech, Chem. Ber. 97,2555 (1964).

(34) L.F. Fieser, J.L. Hartwell, J. Amer. Chem. Soc. 57, 1479 (1935).

(35) a.) G. Ramlow, Dissertation, Freie Universität Berlin 1968.

b.) G. Manecke, G. Ramlow, Chem. Ber. 1o1, 1987 (1968).

(36) Bruce und Thompson, J. Chem. Soc. 1955 , 1o89.

(37) A.E. Martell, M. Calvin, Die Chemie der Metallchelatverbindungen, Verlag Chemie, Weinheim 1958.

(38) G. Schwarzenbach, H. Ackermann. Helv. Chim. Acta 3o, 1798 (1947).

(39) A.L. Underwood, T.Y. Toribara, W.F. Neuman, J. Amer. Chem. Soc., 72, 5597-6o2 (195o).

(4o) H. Sigl, Chimia 21, 489 (1967).

(41) Lecomte, Duval, Freymann, Bull. Soc. Chim. France 1952 1o6.
Lecomte, Disscus. Faraday Soc. 9, 125 (195o).

(42) M. Akiyama, H. Mizutani, J. Phys. Soc. Japan 1969, 26, 1128-3o.

(43) Jasmin et al., J. Chem. Phys. 21, 331 (1953).

(44) R.S. Bottei, D. Quane, J. Inorg. Nucl. Chem. 26 (4) 537-47 (1964).

(45) P. J. Elving et al. Anal. Chem. 28, 1157, (1956).

(46) Küster, Thiel, Fischbeck, Logarithmische Rechentafeln, 84.-93. Aufl. Berlin 1962, S.148.

(47) G. Manecke, Grohmann, Makrom. Chemie 82, 146 (1965).

(48) Joseph, J. Biol. Chem. 164, 529 (1946).

(49) M. Bobbelsky, J. Bar-Gadda, Bull. Soc. Chim. France, 1953, 687-9o und 819-21.

(5o) R. Hering, siehe (4) S. 96.

(51) K. Nollen, V. Kaden, K. Hamann, Angew. Makrom. Chem. 6, 1 (1969).

(52) F. Runge, H. Ehrhardt, E. Penndorf, Makrom. Chem. 81, 68 (1965).

(53) B. Eistert, Angew, Chem. 55, 12o (1942).

(54) C. D. Hurd, S. C. Lin, J. Amer. Chem. Soc. 1935, 286.

(55) G. Manecke, H. Heller, Makrom. Chem. 55, 51 (1960).

(56) A. Grohmann, Diplomarbeit, Freie Universität Berlin 1963.

(57) E. Blasius, W. F. Burghardt, Angew. Makrom. Chem. 12, 197-204 (1970).

(59) Dans-Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, 3. Auflage, 1967.

(60) Seiler und Mitarb., Helv. Chim. Acta 44, 941 (1961).

(61) Alder, Stein, Ber. 62, 2361 (1929).

(62) G. Manecke, H. Heller, Angew. Chem. 72, 523 (1960).

(63) G. Manecke, P. Gergs, Naturw. 47, 444 (1960) und 50, 329 (1963).

(64) G. Manecke, J. Danhäuser, Anomalien bei Ionenaustauschvorgängen, Akademie-Verlag Berlin, 1962,S.331.

L e b e n s l a u f

Am 5. Mai 194o wurde ich, Eckhard Graudenz, in Brandenburg/Havel als Sohn des praktischen Arztes Dr. med. Erich Graudenz und seiner Ehefrau Liselotte, geb. Paul, geboren. Im Herbst 1945 wurde ich eingeschult. Nach der Flucht im Jahre 1948 nach Westdeutschland, besuchte ich erst in Heidenoldendorf und später in Detmold und Lemgo das Gymnasium. Im Februar 196o machte ich am Engelbert-Kämpfer-Gymnasium in Lemgo mein Abitur.

Es schloßsich eine fast zweijährige Militärdienstzeit an, die ich als Reserveoffizier beendete.

Im SS 1962 begann ich an der Freien Universität Berlin mit dem Studium der Chemie und legte im SS 1965 mein Vordiplom ab. Im April 1967 bestand ich die Diplomhauptprüfung und begann anschließend unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Manecke meine Diplomarbeit mit dem Thema: "Über die Darstellung und die Eigenschaften des 3-Vinyl-5.8-dihydroxy-4.9-dihydro-1H-benz f indazolchinon (4.9) ", beendete sie im November 1967 und begann anschließend mit der Anfertigung der vorliegenden Dissertation. Während dieser Zeit studierte ich vier Semester Betriebswirtschaft.

Druck: Dissertationsdruckstelle, 1 Berlin 33, Garystr. 45